

1. 通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的催化剂体系,其中所述废气含有氮氧化物和比相对于在所述废气内未燃烧组分的化学计量用量大的氧气量,所述催化剂体系具有入口侧和出口侧,所述催化剂体系包括:

含下述组分的第一催化剂:

0. 2-15wt%选自银和银化合物中的至少一种银组分;和

至少一种第一无机氧化物载体,其中银组分负载在第一无机氧化物载体上;和

含下述组分的第二催化剂:

1-30wt%选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化铈、氧化钼、氧化锡、氧化钼、氧化镱、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化镍及其混合物中的改性剂氧化物;和

一种第二无机氧化物载体,所述第二无机氧化物载体是包括沸石的酸性无机氧化物载体,所述沸石为 ZSM-5 和 β -沸石的混合物,

进一步包括储氧材料,所述储氧材料是氧化铈基材;

其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上,

其中银组分的 wt%以相对于第一无机氧化物载体的重量,银金属的重量为基础,和

其中改性剂氧化物的 wt%以相对于第二无机氧化物载体,相应金属的重量为基础,

所述第一催化剂和所述第二催化剂从所述催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置。

2. 权利要求 1 的催化剂体系,其中至少一部分沸石用选自第 IA 族元素、第 IB 族元素、第 IIA 族元素、第 IIB 族元素、第 IIIB 族元素及其混合物中的至少一种元素至少部分交换。

3. 权利要求 1 的催化剂体系,其中第一催化剂和第二催化剂中的至少一种负载在基底上。

4. 权利要求 1 的催化剂体系,其中第一催化剂和第二催化剂中的至少一种成型为一种形状。

5. 权利要求 4 的催化剂体系,其中第一催化剂和第二催化剂中的至少一种是挤出的催化剂。

6. 权利要求 1 的催化剂体系,它进一步包括氧化催化剂,其中第二催化剂布置在第一催化剂和氧化催化剂之间。

7. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述还原剂为乙醇。

8. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述废气包括 1-10,000ppm NO_x。

9. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述废气包括 1-50ppmNO_x。

10. 通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的方法,其中所述废气含有氮氧化物和相对于废气内未燃烧的组分,比化学计量用量大的氧气量;所述方法包括:

将具有入口侧和出口侧的催化剂体系布置在所述废气的流动路径内;

在所述催化剂体系的入口侧引入选自烃和含氧有机化合物中的至少一种还原剂到所述废气内;

使含还原剂的所得废气与所述催化剂体系在 150°C -650°C 的温度下接触,从而使所述氮氧化物与所述还原剂反应,通过还原除去所述氮氧化物,所述催化剂体系包括:

含下述组分的第一催化剂：

0.2-15wt%选自银和银化合物中的至少一种银组分；和

至少一种第一无机氧化物载体，其中银组分负载在第一无机氧化物载体上；和

含下述组分的第二催化剂：

1-30wt%选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化铈、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化钼、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钽及其混合物中的改性剂氧化物；和

一种第二无机氧化物载体，所述第二无机氧化物载体是包括沸石的酸性无机氧化物载体，所述沸石为 ZSM-5 和 β -沸石的混合物，

进一步包括储氧材料，所述储氧材料是氧化铈基材；

其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上，

其中银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量，银金属的重量为基础，和

其中改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体，相应金属的重量为基础，

所述第一催化剂和所述第二催化剂从所述催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置。

11. 权利要求 10 的方法，其中使含所述还原剂的废气与所述催化剂体系在 300°C -500°C 的温度下接触。

12. 一种废气处理装置，它包括：

用于以选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原，从废气中除去氮氧化物的催化剂体系，其中所述废气含有氮氧化物和相对于废气内未燃烧的组分，比化学计量用量大的氧气量；所述催化剂体系具有入口侧和

出口侧，所述催化剂体系包括：

含下述组分的第一催化剂：

0.2-15wt%选自银和银化合物中的至少一种银组分；和

至少一种第一无机氧化物载体，其中银组分负载在第一无机氧化物载体上；和

含下述组分的第二催化剂：

1-30wt%选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化铈、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化钼、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钽及其混合物中的改性剂氧化物；和

一种第二无机氧化物载体，所述第二无机氧化物载体是包括沸石的酸性无机氧化物载体，所述沸石为 ZSM-5 和 β -沸石的混合物，

进一步包括储氧材料，所述储氧材料是氧化铈基材；

其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上，

其中银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量，银金属的重量为基础，和

其中改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体，相应金属的重量为基础，

所述第一催化剂和所述第二催化剂从所述催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置；

废气源；和

还原剂的储罐 (reservoir)；和

从所述储罐引入还原剂到通过所述废气源生成的废气内的机构,其中所述废气含有氮氧化物和其中在所述催化剂体系的入口侧引入所述还原剂到所述废气内。

13. 权利要求 12 的废气处理装置,它进一步包括氧化催化剂,其中第二催化剂布置在第一催化剂和氧化催化剂之间。

用烃或醇还原废气物流内的氮氧化物的催化剂和方法

[0001] 优先权要求

[0002] 根据 35U. S. C. 119(e), 本申请要求 2005 年 2 月 28 日提交的美国临时申请 No. 60/657500 的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用烃或含氧有机化合物选择还原含过量氧气的废气内的氮氧化物的催化剂与方法。

背景技术

[0004] 来自内燃机、发电厂、工业炉、加热器、柴油机和其它装置的废气含有氮氧化物、一氧化碳和未燃烧的烃。来自这些来源的废气还含有过量的氧气、水蒸气和二氧化硫。

[0005] 因环境法规导致氮氧化物、一氧化碳和烃的排放遭到局限。

[0006] 来自静态和动态来源的氮氧化物是酸雨的原因之一。已经提出了各种方法,降低来自废气的氮氧化物排放。

[0007] 通常通过使用三路 (three-way) 催化剂除去来自汽油机的废气内的氮氧化物 (NO_2 和 NO , 下文统称为 NO_x)。三路催化剂没有有效地从具有高浓度氧气的废气,例如来自以贫燃烧模式操作的汽轮机、柴油机和汽油机的废气中除去 NO_x ,这是因为在废气内不存在充足的还原剂还原 NO_x 。

[0008] 典型地,来自燃烧装置的废气的温度范围为 300–600 °C,其中所述燃烧装置产生含过量氧气的废气。废气含有氧气、水蒸气、小量二氧化硫、一氧化碳、未燃烧的烃、氮气和 NO_x 。在这一氧化环境内选择还原 NO_x 具有挑战性。

[0009] 选择还原含有过量氧气的废气物流内的 NO_x 的已有技术不可能满足将来苛刻的排放标准。这促进深入和广泛的 R&D 活动来改进贫 NO_x 的还原技术。

[0010] 可采用氨通过氨的选择催化还原方法 (SCR),催化还原来自大型静态燃烧来源,例如发电厂的氮氧化物。

[0011] 然而,氨有毒。必需仔细地控制引入到气体物流内的氨含量,以避免排放过量氨到大气中。此外,使用氨的 SCR 通常要求大的设备,这是因为在氨的 SCR 应用中,反应器和控制设备复杂。氨的使用者还要求获得地方和联邦当局关于运输、恰当的输送和使用氨的特殊许可。采用氨的 SCR 因此通常限制在大型工厂,例如发电厂上。

[0012] 可采用还原剂,例如氨、氢气、一氧化碳或烃,用非催化的方式还原氮氧化物。由于没有使用催化剂,因此相对于在废气内的氧气,必需添加比化学计量量大的用量的还原剂,以便有效地除去 NO_x 。非催化方法因此限制在具有低氧气水平的废气上。很少的废气含有这种低水平的氧气。

[0013] 因此,进行了许多尝试,来开发可通过或者使用存在于废气内的烃和 / 或通过注入烃或醇到废气内,还原含高氧气含量、水蒸气和二氧化硫的废气内 NO_x 的催化剂与方法,以实现贫氮环境内的 NO_x 下降。

[0014] 使用含沸石,但有或无过渡金属的催化剂,用烃选择还原 NO_x 。一些参考文献包括:Iwamoto 等人 (Applied Catalysis,70, L15(1991));Held 等人 (Society of Automotive Engineers(SAE Technical Paper, Ser.No.900496(1990)));Takeshina 等人 (美国专利 No.5017538);Armor 等人的美国专利 No.5260043;Hamon 等人 (美国专利 No.6063351);J.N.Armor(Catalysis Today,26,147(1995));Hall 等人 (美国专利 No.6033641);Feng and Hall, Journal of Catalysis,166,368(1997);Cho 等人的美国专利 No.6645448;Subbiah 等人 (Applied Catal.B:Environmental,42,155(2003));Li and Flytzani-Stephanopoulos(Journal of Catalysis,182,313(1999)和 Applied Catalysis B:Environmental 22,35(1999));A.P.Walker, Catalysis Today 26,107(1995b);J.N.Armor, Catalysis Today 26,99(1995);Traa 等人的 Microporous and Mesoporous Materials 30,3(1999);和 J.N.Armor, Catalysis Today 31,191(1996)。尽管沸石基配方具有前景,但一般的观点是,需要进行较多的工作鉴定可在贫条件下选择还原 NO_x 的稳定和耐用的催化剂。

[0015] 与沸石基催化剂获得的混合结果相反,在贫条件下,使用烃选择催化还原 NO_x 的非沸石基配方方面,尤其对于在氧化铝类型催化剂上的银来说存在重大的进展。

[0016] 一些代表性的在氧化铝 NO_x 还原催化剂上的银的参考文献包括:Yoshida 等人 (美国专利 No.5714432);Yoshida 等人 (美国专利 No.5534237);Itoh 等人 (美国专利 No.5559072);Kharas (美国专利 5980844);Yu 等人, Applied Catalysis B:Environmental 49,159, (2004);Bogdanchikova 等人, Applied Catalysis B:Environmental 36, 287(2002);Shibata 等人, Journal of Catalysis 222,386(2004);Kameoka 等人, Physical Chemistry Chemical Physics(PCCP)2,367(2000);和 Meunier 等人, Journal of Catalysis,187,493(1999)。

[0017] 在这些报道中表明, NO_x 和烃在银 / 氧化铝催化剂上反应,形成数种临时的含氮中间体。可按照至少三种方式,由含氮中间体形成氮气:1. 通过含氮中间体彼此反应;2. 通过含氮中间体与 NO_x 反应;或 3. 通过含氮中间体分解。含氮中间体可以是例如氨、有机硝酸盐、亚硝基化合物、氰酸酯、异氰酸酯等。大多数这些含氮中间体有毒。

[0018] NO_x 还原所使用的烃可在银表面上经历部分氧化,形成一氧化碳。一氧化碳是有害的污染物。需要在没有形成辅助排放物,例如前面所述的含氮中间体和 / 或一氧化碳的情况下,选择转化 NO_x 成氮气的催化剂。

[0019] 芬兰的 Abo Akademi 大学的研究者 (**Bränen**等人, Journal of Catalysis,219, 25(2003)) 报道了在 450℃ 下,用 2% 银 / 氧化铝催化剂,使用辛烷作为还原剂,将 90% 废气物流内的 NO 转化成 N_2 。在 300–600℃ 的温度氛围内 NO 的平均转化率为 66%。然而生成显著量的一氧化碳。

[0020] **Bränen**等人能通过使气体物流与置于银 / 氧化铝催化剂之后的商业氧化催化剂接触,将一氧化碳氧化成二氧化碳。氧化催化剂在 150–600℃ 的温度窗内将 100% 的一氧化碳转化。

[0021] 令人惊奇的是,在 450℃ 下 NO 转化成 N_2 的转化率从单独采用银 / 氧化铝催化剂时的 90% 下降到结合银 / 氧化铝催化剂和商业氧化催化剂时的 45%。在 300–600℃ 的温度间隔内 NO 的平均转化率从采用银 / 氧化铝催化剂时的 66% 下降到采用银 / 氧化铝催化剂和

商业氧化催化剂的结合物时的 32%。氮转化成氮氧化物的转化率在 300–600℃ 的温度范围内在热动力学上是不利的。**Bränen**等人提出在采用银 / 氧化铝催化剂和商业氧化催化剂的结合物的情况下,氮气看上去如何从废气中消失的问题。

[0022] **Bränen**等人进行了一系列额外的实验,其中将银 / 氧化铝催化剂和商业氧化催化剂彼此放置在各种距离处。当两种催化剂之间的距离增加时,NO 转化成 N_2 的转化率增加。在两种催化剂之间的间距为 33mm 的情况下,实现最好的 NO 转化成 N_2 的转化率。

[0023] 在 33mm 的间距下,在 450℃ 下 NO 转化成 N_2 的转化率为约 88%。相比之下,在 150–600℃ 的整个温度范围内,NO 转化成 N_2 的转化率小于 10%。**Bränen**等人得出结论:在银 / 氧化铝催化剂上形成的含氮中间体在气相中彼此反应。他们认为在两种催化剂之间提供大的间距将提供时间便于中间体彼此反应。

[0024] 尽管人们可设计两种催化剂之间间距大的体系,但所得装置庞大。此外,无法保证所要求的间距大小在不同的体系中保持恒定。

[0025] Miyadera 和 Yoshida(美国专利 Nos. 6057259 和 6284211)公开了一种废气清洁剂,和在含氧的有机化合物存在下,通过使废气与废气清洁剂接触,从废气中除去 NO_x 的方法。废气清洁剂含有含银的第一催化剂和含氧化钨或氧化钼的第二催化剂。第二催化剂能采用通过第一催化剂生成的氨还原氮氧化物。

[0026] 氧化钼有毒且难以处置。需要在还原剂存在下选择还原 NO_x 的无危险的催化剂。

[0027] 需要使用烃或醇作为还原剂,选择还原 NO_x 的催化剂与方法,其中催化剂能将 NO_x 选择性转化成 N_2 ,且没有形成辅助的排放物,例如一氧化碳和 / 或有毒的含氮中间体。还需要用烃或醇选择还原 NO_x 的催化剂和方法,其中催化剂体系没有依赖于这两种催化剂之间的间距,这是因为该间距可导致不可重现性或者不适合于空间有限的应用的庞大的体系。还需要用烃或醇选择还原 NO_x 的催化剂和方法,其中催化剂体系没有依赖于含危险组分,例如钼的催化剂。

发明内容

[0028] 本发明的一个方面牵涉通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂,从废气中除去氮氧化物的催化剂体系,其中废气含有氮氧化物和相对于废气内未燃烧的组分比化学计量用量大的氧气量。该催化剂体系具有入口侧和出口侧。催化剂体系包括含约 0.2–约 15wt% 选自银和银化合物中的至少一种银组分和至少一种第一无机氧化物载体的第一催化剂,其中银组分负载在第一无机氧化物载体上。

[0029] 催化剂体系还包括含约 1–约 30wt% 选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化钪、氧化钼、氧化锡、氧化铟、氧化镱、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化钒、氧化镍、氧化钨及其混合物中的改性剂氧化物和至少一种第二无机氧化物载体的第二催化剂。其中至少一种第二无机氧化物载体是酸性无机氧化物载体。改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上。银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量,银金属的重量为基础。改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体,相应金属的重量为基础。第一催化剂和第二催化剂从催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置。

[0030] 本发明涉及通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧

化物的催化剂体系,其中所述废气含有氮氧化物和比相对于在所述废气内未燃烧组分的化学计量用量大的氧气量,所述催化剂体系具有入口侧和出口侧,所述催化剂体系包括:含下述组分的第一催化剂:0.2-15wt%选自银和银化合物中的至少一种银组分;和至少一种第一无机氧化物载体,其中银组分负载在第一无机氧化物载体上;和含下述组分的第二催化剂:1-30wt%选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化钨、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化镱、氧化钽、氧化钒、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化镍及其混合物中的改性剂氧化物;和一种第二无机氧化物载体,所述第二无机氧化物载体是包括沸石的酸性无机氧化物载体,所述沸石为 ZSM-5 和 β -沸石的混合物,进一步包括储氧材料,所述储氧材料是氧化铈基材;其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上,其中银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量,银金属的重量为基础,和其中改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体,相应金属的重量为基础,所述第一催化剂和所述第二催化剂从所述催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置。

[0031] 有利地,第二无机氧化物载体包括至少一种沸石。在一个实施方案中,至少一部分沸石用选自第 IA 族元素、第 IB 族元素、第 IIA 族元素、第 IIB 族元素、第 IIIB 族元素、稀土元素及其混合物中的至少一种元素至少部分交换。在一个实施方案中,至少一部分沸石为铵形式或质子形式。优选地,沸石是 ZSM-5 或 β -沸石。有利的是沸石是 ZSM-5 与 β -沸石的混合物。在一个实施方案中,第一催化剂和第二催化剂中的至少一种可负载在基底上。

[0032] 在一个实施方案中,第一催化剂和第二催化剂中的至少一种成型为一种形状。有利地,第一催化剂和第二催化剂中的至少一种可以是挤出的催化剂。在一个实施方案中,催化剂体系可进一步包括氧化催化剂,其中第二催化剂布置在第一催化剂和氧化催化剂之间。优选地,第二催化剂进一步包括储氧材料。有利地,储氧材料是氧化铈基材料。

[0033] 在一个实施方案中,还原剂可以是乙醇。有利地,废气含有约 1-约 10,000ppm NO_x 。优选地,废气含有约 1-约 50ppm NO_x 。

[0034] 本发明另一方面牵涉通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的方法,其中废气含有氮氧化物和相对于废气内未燃烧的组分,比化学计量用量大的氧气量。该方法包括将本发明的催化剂体系布置在废气的流动路径内。该方法还包括在催化剂体系的入口侧引入选自烃和含氧有机化合物中的至少一种还原剂到废气内。该方法进一步包括使含还原剂的所得废气与催化剂体系在约 150°C - 约 650°C 的温度下接触,从而使氮氧化物与还原剂反应,通过还原除去氮氧化物。

[0035] 有利地,使含还原剂的废气与催化剂体系在约 300°C - 约 500°C 的温度下接触。

[0036] 本发明再一方面牵涉废气处理装置,它包括本发明的催化剂体系、废气源、还原剂的储罐(reservoir)和从储罐引入还原剂到通过废气源生成的废气内的机构,其中废气含有氮氧化物和其中在催化剂体系的入口侧引入还原剂到废气内。

[0037] 在一个实施方案中,废气处理装置可进一步包括氧化催化剂,其中第二催化剂布置在第一催化剂和氧化催化剂之间。

[0038] 本发明另一方面牵涉通过选择性催化还原催化剂,转化由还原剂和氮氧化物生成的含氮中间体用的改性剂催化剂。改性剂催化剂可包括约 1-约 30wt%选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化钨、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化镱、氧化钽、氧化钒、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化钒、氧化镍、氧化钨及其混合物中的改性剂氧化

物。改性剂催化剂还包括至少一种无机氧化物载体,其中至少一种无机氧化物载体是酸性无机氧化物载体。

[0039] 改性剂氧化物负载在无机氧化物载体上。改性剂氧化物的 wt% 以相对于无机氧化物载体的重量,相应的金属为基础。

[0040] 本发明还涉及一种废气处理装置,它包括:用于以选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的催化剂体系,其中所述废气含有氮氧化物和相对于废气内未燃烧的组分,比化学计量用量大的氧气量;所述催化剂体系具有入口侧和出口侧,所述催化剂体系包括:含下述组分的第一催化剂:0.2-15wt% 选自银和银化合物中的至少一种银组分;和至少一种第一无机氧化物载体,其中银组分负载在第一无机氧化物载体上;和含下述组分的第二催化剂:1-30wt% 选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化铈、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化镱、氧化钽、氧化钕、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化镍及其混合物中的改性剂氧化物;和一种第二无机氧化物载体,所述第二无机氧化物载体是包括沸石的酸性无机氧化物载体,所述沸石为 ZSM-5 和 β -沸石的混合物,进一步包括储氧材料,所述储氧材料是氧化铈基材;其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上,其中银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量,银金属的重量为基础,和其中改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体,相应金属的重量为基础,所述第一催化剂和所述第二催化剂从所述催化剂体系的入口侧到出口侧按照这一顺序布置;废气源;和还原剂的储罐(reservoir);和从所述储罐引入还原剂到通过所述废气源生成的废气内的机构,其中所述废气含有氮氧化物和其中在所述催化剂体系的入口侧引入所述还原剂到所述废气内。

[0041] 本发明再一方面牵涉通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的方法。该方法包括将本发明的催化剂体系布置在废气的流动路径内。该方法还包括在催化剂体系的入口侧,引入选自烃和含氧有机化合物中的至少一种还原剂到废气内。

[0042] 该方法还包括使含还原剂的所得废气与催化剂体系在约 150°C - 约 650°C 下接触,进而使氮氧化物与还原剂反应,通过还原除去氮氧化物。

[0043] 本发明另一方面牵涉将含氮中间体转化成氮气的方法。该方法包括使含氮中间体与本发明的改性剂催化剂接触。

[0044] 本发明另一方面牵涉通过选择催化还原催化剂,转化由还原剂和氮氧化物生成或者由发动机生成的一氧化碳和烃中的至少一种用的改性剂催化剂。该改性剂催化剂是本发明的改性剂催化剂或第二催化剂。

[0045] 本发明另一方面牵涉通过选择催化还原催化剂,由还原剂和氮氧化物生成或者由发动机生成的一氧化碳和烃中至少一种的转化方法。该方法包括使气体物流与本发明的改性剂催化剂接触。

[0046] 本发明再一方面牵涉耐受硫的改性剂催化剂,它用于通过选择催化还原催化剂,转化由还原剂和氮氧化物生成或者由发动机生成的含氮中间体、一氧化碳和烃中至少一种。该催化剂包括本发明的改性剂催化剂。

[0047] 本发明另一方面牵涉通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的催化剂体系。该催化剂体系包括本发明的催化剂体系。

[0048] 本发明另一方面牵涉通过用选自烃和含氧有机化合物中的还原剂还原,从废气中除去氮氧化物的催化剂体系。该催化剂体系包括本发明的催化剂体系。

附图说明

[0049] 图 1 是根据本发明的一个实施方案,使用烃或醇作为还原剂,还原 NO_x 的废气处理装置的示意图。

[0050] 图 2 是有或无铂在氧化铝上的氧化催化剂的情况下,对于银/ Al_2O_3 催化剂来说,采用含有约 500ppm NO_x 和约 600ppm 的乙醇的废气情况下, NO_x 的转化率对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的图表;

[0051] 图 3 是对于下述催化剂来说,采用含有 25ppm NO_x 和 250ppm 乙醇的原料气的情况下, NO_x 的转化率对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的一系列的图表:

[0052] 2A 银/ Al_2O_3 载体涂层(washcoat)的催化剂;

[0053] 2B 银/ Al_2O_3 载体涂层的催化剂和氧化催化剂;

[0054] 2C 银/ Al_2O_3 浸渍的催化剂;和

[0055] 2D 银/ Al_2O_3 浸渍的催化剂和氧化催化剂;

[0056] 图 4 是对于银/ Al_2O_3 催化剂和对于含有银 Al_2O_3 催化剂和氧化催化剂的催化剂体系来说,在采用含有 9ppm NO_x 和 6000ppm 丙烷的入口气体情况下, NO_x 转化率(左手轴)和出口 CO ppm(右手轴)对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的一系列的图表:

[0057] 图 5 是对于下述催化剂来说,采用含有 9ppm NO_x 和 2250ppm 乙醇的原料气的情况下, NO_x 的转化率对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的一系列的图表:

[0058] 4A 银/ Al_2O_3 催化剂;

[0059] 4B 银/ Al_2O_3 催化剂和铁改性剂催化剂;

[0060] 4C 含银/ Al_2O_3 催化剂、铁改性剂催化剂和氧化催化剂的催化剂体系;

[0061] 4D 铁改性剂催化剂;和

[0062] 4E 银/ Al_2O_3 催化剂和氧化催化剂;

[0063] 图 6 示出了对于下述催化剂来说,采用含有 25ppm NO_x 和 250ppm 乙醇的原料气的情况下, NO_x 的转化率对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的一系列的图表:

[0064] 5A 银/ Al_2O_3 催化剂和氧化催化剂;

[0065] 5B 含银/ Al_2O_3 催化剂、铈基改性剂催化剂 1 和氧化催化剂的催化剂体系;和

[0066] 5C 含银/ Al_2O_3 催化剂、铈基改性剂催化剂 2 和氧化催化剂的催化剂体系;

[0067] 图 7 是对于下述催化剂来说,采用含有 25ppm NO_x 和 300ppm 异丙醇的原料物流的情况下, NO_x 的转化率对温度($^{\circ}\text{C}$)所作的一系列的图表:

[0068] 7A 含银/ Al_2O_3 催化剂、在混合载体涂层(washcoat)改性剂催化剂上的铈和氧化催化剂的催化剂体系;

[0069] 7B 含银/ Al_2O_3 催化剂,在混合载体涂层改性剂催化剂上的铁和氧化催化剂的催化剂体系;

[0070] 7C 含银/ Al_2O_3 催化剂,在混合载体涂层改性剂催化剂上的铈和铜,和氧化催化剂的催化剂体系;和

[0071] 7D 含银/ Al_2O_3 催化剂、在混合载体涂层改性剂催化剂上的铜,和氧化催化剂的催

化剂体系；

[0072] 图 8 是对于下述催化剂来说,采用含有 500ppmNO_x 和 600ppm 乙醇的原料物流的情况下,NO_x 的转化率对温度(℃)所作的一系列的图表：

[0073] 8A ;银 /Al₂O₃ 催化剂

[0074] 8B 银 /Al₂O₃ 催化剂和氧化催化剂；

[0075] 8C 含银 /Al₂O₃ 催化剂、铈改性剂催化剂和氧化催化剂的催化剂体系；

[0076] 8D 含银 /Al₂O₃ 催化剂、铜和铈改性剂催化剂和氧化催化剂的催化剂体系；和

[0077] 8E 银 /Al₂O₃ 催化剂以及铜和铈改性剂催化剂；

[0078] 图 9 是对于含有银 /Al₂O₃ 催化剂、铈基改性剂催化剂 1 和氧化催化剂的催化剂体系来说,在采用含 25ppmNO_x 和各种比值的乙醇 /NO_x 和 1ppm SO₂ 的原料物流的情况下,对于在 400℃下的长期活性试验来说,NO_x 的转化率对时间(小时)所作的图表,其中在启动 550 小时处引入 SO₂。

[0079] 优选实施方案的详细说明

[0080] 银 / 氧化铝催化剂是用烃或含氧有机化合物作为还原剂,NO_x 选择催化还原 (SCR) 的有效催化剂。在下述讨论中,术语醇要理解为“含氧有机化合物”的专用术语。术语醇并不意味着限于单独的醇,而是包括各种含氧有机化合物,例如,但不限于,醇类、酮类、醛类、羧酸类、醚类和类似物。

[0081] NO_x 与烃或醇在银表面上反应,形成 N₂、H₂O、CO₂、CO 和含氮中间体,例如氨、硝酸盐、氰酸酯和异氰酸酯。在 SCR 工艺过程中形成的含氮中间体与一氧化碳有毒。

[0082] **Bränen**等人发现,采用商业氧化催化剂氧化一氧化碳成二氧化碳将降低氮氧化物转化成氮气的转化率。它们还证明在银 / 氧化铝催化剂和氧化催化剂之间提供间隙将增加氮氧化物转化成氮气的转化率。

[0083] 尽管不希望受限于某一理论,但认为在采用烃或含氧有机化合物(下文将简称为醇)还原剂的情况下,通过下述反应,银 / 氧化铝催化剂将催化氮氧化物转化成氮气：

[0084] 1. 烃或醇 +NO_x → 含氮中间体

[0085] 2. 含氮中间体 +NO_x → N₂

[0086] 3. 含氮中间体 → N₂

[0087] 认为在银 / 氧化铝催化剂存在下,使氮氧化物与烃或醇还原剂接触将至少一部分氮氧化物转化成含氮中间体。该含氮中间体可通过反应 2,与 NO_x 反应,形成 N₂,或者它们可分解成 N₂,如反应 3 所示。

[0088] 若将氧化催化剂加入到体系中,氧化副产物一氧化碳成二氧化碳,则含氮中间体将在氧化催化剂上氧化成氮氧化物、二氧化碳和水。通过反应 2 和 3,含氮中间体的氧化将不会形成氮气。存在氧化催化剂因此减少氮氧化物转化成氮气,这与**Bränen**等人的观察结果一致。

[0089] 反应 1-3 的反应流程还提供当在银 / 氧化铝选择还原催化剂和氧化催化剂之间存在间隙时,**Bränen**等人观察到的氮氧化物转化成氮气的较高转化率的解释。在这两种催化剂之间的间隙提供在银 / 氧化铝催化剂上形成的含氮中间体借助反应 2 或 3 形成氮气的机会。

[0090] 依赖于银 / 氧化铝催化剂和氧化催化剂之间的间隙将 NO_x 转化成 N₂ 是不可靠且无

效的,这是因为发生反应 2 和 3 所要求的间隙大小可随反应条件而变化。该间隙还将增加反应器的尺寸。

[0091] 当废气内 NO_x 的浓度低时,对于将含氮中间体转化成氮气的间隙的依赖甚至更加不利。由烃或醇与 NO_x 反应,形成含氮中间体,正如反应 1 所示。采用含低浓度的 NO_x 的气流情况下,形成含氮中间体的速度低,这是因为含氮中间体的形成取决于 NO_x 的存在。

[0092] 含氮中间体通过反应 2 与 NO_x 反应,形成氮气。在反应 2 中两种反应物的浓度取决于 NO_x 的浓度。由烃或醇与 NO_x 的反应形成第一反应物,含氮中间体。第二种反应物是 NO_x 。这两种反应物的浓度取决于 NO_x 的存在。因此,在废气内低浓度的 NO_x 对于反应 2 的速度来说是特别不利的。

[0093] 来自气体涡轮机的尾气含有仅仅约 25ppm 的 NO_x 。这种低浓度的 NO_x 的转化是困难的。若常规的银催化剂能完全转化这一低水平的 NO_x ,则它们仅仅催化反应 1,形成含氮中间体。

[0094] 以下的实施例 1 和 8 描述了其中在原料气内 NO_x 的浓度为约 500ppm 的实验。正如实施例中所示,在这一高的 NO_x 浓度下,甚至当使用低的还原剂与 NO_x 的比值时, NO_x 转化成氮气的转化率可以相当高。

[0095] 实施例 2、5-7 和 9 描述了其中在原料气内 NO_x 的浓度仅仅为 25ppm 的实验。实施例 3 和 4 描述了其中原料物流含有仅仅 9ppm NO_x 的实验。正如实施例中所示,在单独的银催化剂上 NO_x 转化成氮气的转化率显著低于实施例 1 和 8 所述的当原料气内 NO_x 的浓度为 500ppm 的情况。另外,当 NO_x 的浓度较低时,要求过量的还原剂以实现高的 NO_x 转化率,这与当原料气内 NO_x 的浓度为 500ppm 的情况不同。

[0096] 尽管不希望束缚于某一理论,但认为在原料气内 NO_x 的浓度高,则在废气内含氮中间体的浓度可足够高,以致于含氮中间体可通过以上的反应 2 或 3,与 NO_x 反应或者与彼此反应,产生氮气,从而导致 NO_x 转化成氮气。

[0097] 在实施例 2-7 和 9 的低 NO_x 水平下,银催化剂仅仅能加速 NO_x 和还原剂之间的反应,从而仅仅在采用大过量的还原剂情况下,导致形成小量的含氮中间体。在银催化剂上流过之后原料气内的含氮中间体的浓度可能太低,以致于无法通过反应 2 和 3 提供含氮中间体显著地转化成氮气。因此与含高水平 NO_x 的原料的情况相比,在采用含低水平 NO_x 的原料气的情况下, NO_x 转化成氮气的转化率可显著较低。

[0098] 此外,如实施例中所示,单独使用银催化剂导致显著量的一氧化碳形成。

[0099] 在一个实施方案中,用还原剂从废气中除去氮氧化物的催化剂体系包括第一催化剂和第二催化剂,其中第一催化剂和第二催化剂以这一顺序从入口侧布置到催化剂体系的出口侧。第一催化剂是银基催化剂,和第二催化剂是改性剂催化剂。

[0100] 如以下的实施例所示,与单独的银催化剂相比,含银催化剂和改性剂催化剂的结合物的催化剂体系可将更多的 NO_x 转化成氮气。尽管不希望受限于某一理论,但认为根据本发明实施方案的改性剂催化剂可催化含氮中间体转化成氮气。

[0101] 根据本发明实施方案的改性剂催化剂替代 **Eränen** 等人的间隙。采用活性的改性剂催化剂,通过反应 2 和 3 将含氮中间体转化成氮气比依赖于 **Eränen** 等人的被动的间隙重现性大。与 **Eränen** 等人提供的被动的间隙相比,根据本发明实施方案的活性的改性剂催化剂也可提供含氮中间体较高的转化率。使用改性剂催化剂的反应器可比依赖于

Bränen等人的间隙的装置更加紧凑。

[0102] 甚至当在废气内 NO_x 的浓度低时（如来自气体涡轮机的废气一样的情况），根据本发明实施方案的催化剂体系可有效地将 NO_x 转化成氮气。然而，根据本发明的实施方案，含银催化剂和改性剂催化剂的催化剂体系的实施方案不限于含低浓度 NO_x 的废气的应用上。该催化剂体系也可有效地催化含高浓度 NO_x 的废气内 NO_x 的转化。对于本发明的目的来说， NO_x 的浓度范围可以介于 1-10,000ppm。在一个实施方案中，介于 1- 约 50ppm。

[0103] 与**Bränen**等人的间隙相比，根据本发明实施方案的改性剂催化剂除了提供较高的 NO_x 转化率和比间隙大的重现性以外，还可具有数个优点。

[0104] 在银催化剂上形成的含氮中间体可以是诸如有机硝酸盐、氰酸酯、氰化物、异氰酸酯等之类的化合物。许多这些化合物有毒。根据本发明实施方案的改性剂催化剂可将有毒的含氮中间体转化成氮气，从而使废气不具有毒性。

[0105] 该改性剂催化剂还可将废气内的一氧化碳和烃转化成二氧化碳和水。在废气内存在一氧化碳和烃是一个污染问题。在废气与银催化剂接触之后废气内存在烃是由于烃不完全转化导致的。在与银催化剂接触之后废气内存在烃被称为“烃的滑移 (hydrocarbon slippage)”，烃的滑移是不理想的，这是因为在废气内的烃可引起排放问题。在废气物流内的一氧化碳和烃可在改性剂催化剂上氧化，从而潜在地降低氧化剂催化剂的尺寸或者甚至省去独立的氧化催化剂来转化一氧化碳和烃。

[0106] 第一催化剂含有负载在至少一种第一无机氧化物载体上的至少一种银组分。银组分可以是银金属或银化合物。第一无机氧化物载体可以是氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、沸石或其复合氧化物。

[0107] 在一个实施方案中，第二催化剂，即改性剂催化剂包括选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化钨、氧化钼、氧化锡、氧化铟、氧化铍、氧化钽、氧化钕、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化钒、氧化镍、氧化钨及其混合物中的改性剂氧化物。改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上，其中第二无机氧化物载体至少一种是酸性无机氧化物载体。在一个实施方案中，酸性无机氧化物是选自氧化钛 - 氧化锆、氧化锆 - 氧化铝、硫酸化氧化锆、磷酸化氧化锆、钨酸化氧化锆、二氧化硅 - 氧化铝、沸石及其混合物中的至少一种无机氧化物。

[0108] 银催化剂

[0109] 第一催化剂，即银催化剂含有选自银和银化合物中的至少一种银组分和至少一种第一无机氧化物载体。合适的银化合物包括，但不限于，卤化银、氧化银、硝酸银、磷酸银或硫酸银。卤化银可包括氯化银、溴化银、碘化银、氟化银或其混合物。

[0110] 第一无机氧化物载体可以是选自氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、其复合氧化物、沸石及其混合物中的氧化物。沸石是结晶的二氧化硅氧化铝。在一个实施方案中，第一无机氧化物载体是氧化铝。

[0111] 负载在第一无机氧化物载体上的银组分的用量为约 0.2- 约 10wt%，更优选约 0.5- 约 5wt%，和最优选约 0.5- 约 2wt%。银的 wt% 以一种或多种第一无机氧化物载体的重量百分数形式的金属为基础。

[0112] 若在银催化剂内银的用量小于约 0.2wt%，则从废气除去的 NO_x 可以低。若在银催化剂内银的用量大于约 10wt%，则可氧化在废气内的烃或醇还原剂，从而导致低的 NO_x 转化

率。

[0113] 可通过用银化合物的溶液浸渍无机氧化物载体,通过将银化合物置于无机氧化物载体上,从而制备银催化剂。或者,可混合无机氧化物载体的前体溶液与银化合物的溶液,并可在载体内共浸渍银化合物和无机氧化物载体的前体的结合溶液。焙烧载体和银化合物与无机氧化物载体的前体的结合溶液将形成银催化剂。

[0114] 在替代的实施方案中,可焙烧银化合物和无机氧化物载体的前体的溶液,形成银催化剂,其中无机氧化物的载体的前体当焙烧时,形成载体。

[0115] 对于用诸如醇或烃之类的还原剂还原氮氧化物来说,通过不同方法制备的银催化剂可具有不同的活性和/或选择率。根据本发明实施方案的改性剂催化剂应当有效地将含氮中间体转化成氮气,而与如何制备第一催化剂,即银催化剂无关。

[0116] 改性剂催化剂

[0117] 在一个实施方案中,第二催化剂是改性剂催化剂,其中改性剂催化剂含有约 1-30wt% 负载在至少一种第二无机氧化物载体上的选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化钨、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化铈、氧化钽、氧化钕、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化钒、氧化镍、氧化钨及其混合物中的改性剂氧化物,其中至少一种第二无机氧化物载体是酸性无机氧化物载体。

[0118] 改性剂催化剂可含有约 1- 约 30wt% 负载在第二无机氧化物载体上的改性剂氧化物,其中改性剂氧化物的 wt% 以与第二无机氧化物载体的结合重量相比,相应金属的重量为基础。

[0119] 更优选,改性剂催化剂可含有约 1wt% - 约 20wt% 在第二无机氧化物载体上的改性剂氧化物,和最优选约 1- 约 10wt% 在第二无机氧化物载体上的改性剂氧化物。改性剂氧化物的混合物也可以是合适的。

[0120] 在一个实施方案中,改性剂催化剂可包括氧化铁作为改性剂氧化物。在替代的实施方案中,改性剂催化剂可包括氧化铈作为改性剂氧化物。在再一实施方案中,改性剂催化剂可包括一氧化铜和氧化铈的混合物作为改性剂氧化物。在另一实施方案中,改性剂催化剂可包括一氧化铜、氧化镁和氧化铈的混合物作为改性剂氧化物。

[0121] 第二无机氧化物载体可以是选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化钛、其复合氧化物、沸石及其混合物中的至少一种氧化物。沸石是结晶二氧化硅氧化铝。至少一种第二无机氧化物载体是酸性无机氧化物载体。该无机氧化物载体可以是可商购的材料。在替代的实施方案中,可由合适的前体制备无机氧化物载体。例如,可通过水解醇盐制备无机氧化物载体。制备无机氧化物载体的其它合适的方法是本领域的技术人员公知的。

[0122] 在一个实施方案中,酸性无机氧化物载体选自二氧化硅氧化铝、氧化钛 - 氧化锆、氧化铝 - 氧化锆、钨酸化氧化锆、硫酸化氧化锆、磷酸化氧化锆、铝磷酸盐 (ALPOs)、硅铝磷酸盐 (SAPOs)、沸石及其混合物。沸石可以是任何合适的沸石。合适的沸石包括,但不限于,沸石 -A、菱沸石、EMT 沸石、Y- 沸石、X- 沸石、L- 沸石、丝光沸石、镁碱沸石、ZSM-5、ZSM-11 和 β - 沸石及其混合物。优选地,至少一部分沸石或沸石的混合物为 H 或铵形式。在一个实施方案中,至少一部分沸石用选自第 IA、IB、IIA、IIB、IIIB、稀土元素及其混合物中的至少一种元素至少部分交换。

[0123] 在一个实施方案中,沸石选自 ZSM-5、ZSM-11、 β - 沸石、丝光沸石、镁碱沸石、Y- 沸

石、X-沸石及其混合物。

[0124] 在一个实施方案中,改性剂催化剂进一步包括储氧材料,其中储氧材料是氧化铈基材料。储氧材料可供应氧气到丰富的废气中并从贫废气中吸收氧气,从而缓冲催化剂防止原料气内氧气的供应波动。氧化铈基储氧材料也可充当改性剂催化剂组分的载体。若氧化铈基材料是改性剂催化剂组分的载体,则氧化铈基材料除了是储氧材料以外,还可以是第二无机氧化物载体之一。

[0125] 在一个实施方案中,第二无机氧化物载体可含有约 40wt% 的氧化铝,约 50wt% 的沸石,和约 10wt% 的储氧材料。沸石可以是 100% 的 ZSM-5, ZSM-5 和 β -沸石的结合物,或者任何其它合适的沸石或沸石的混合物。在其中沸石的混合物是 β -沸石和 ZSM-5 的混合物的实施方案中, β -沸石与 ZSM-5 之比可以是 0-1。沸石可以是铵形式,质子形式(H⁺形式),或者可用选自第 IA 族元素、第 IB 族元素、第 IIA 族元素、第 IIB 族元素、第 IIIB 族元素、稀土元素及其混合物中的至少一种元素完全或部分交换。储氧材料可以是 CeO₂、Ce_{1-x}Zr_xO₂, 用镧系或镧系的混合物掺杂的氧化铈-氧化锆,或其任何结合物。

[0126] 基底

[0127] 第一和第二催化剂任何一种或二者可负载在基底上。此处所使用的基底是负载催化剂的领域已知的任何载体结构。在本发明的一个实施方案中,基底为珠粒或粒料形式。可由氧化铝、氧化硅、氧化铝、二氧化硅、氧化钛、其混合物或任何合适的材料形成珠粒或粒料。在一个实施方案中,基底是蜂窝载体。蜂窝载体可以是陶瓷蜂窝载体或金属蜂窝载体。可例如由硅线石、氧化锆、透锂长石、锂辉石、硅酸镁、碳化硅、富铝红柱石、氧化铝、富铝红柱石、堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)、其它硅铝酸盐材料或其结合物形成陶瓷蜂窝载体。其它陶瓷和金属载体,例如网状泡沫体也是合适的。

[0128] 若载体是金属蜂窝载体,则金属可以是耐热的贱金属合金,尤其其中铁是主要或重要组分的合金。可在高于约 1000°C 的升高的温度下氧化金属载体的表面,通过在合金表面上形成氧化物层,改进合金的耐腐蚀性。在合金表面上的氧化物层也可提高载体涂层对单片载体表面的粘合。优选地,所有基底载体(或者金属或者陶瓷)提供三维的载体结构。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,基底可以是具有多个微细平行的流动通道延伸经过整料的单片载体。通道可以是任何合适的截面形状和尺寸。通道可以是例如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六边形、椭圆形或圆形,但其它形状也是合适的。单片可含有约 10-约 1200 或更多个气体入口开口或者通道/英寸² 截面,但可使用较少的通道。在一个实施方案中,单片具有约 400 个气体入口开口/英寸² 截面。

[0130] 在一个实施方案中,第一无机氧化物载体和/或第二无机氧化物载体和/或第一和/或第二催化剂中的其它组分可作为载体涂层置于基底上。可通过在水中悬浮催化剂的各组分,形成含水淤浆,并在基底上载体涂布含水淤浆,从而形成载体涂层。淤浆可按照任何合适的方式沉积在基底上。例如,基底可浸渍在淤浆内,或者可将淤浆喷洒在基底上。可在替代实施方案中使用本领域的技术人员已知的在基底上沉积淤浆的其它方法。若基底是具有平行的流动通道的单片载体,则可在通道壁上形成载体涂层。流经流动通道的气体与在通道壁上的载体涂层以及在载体涂层上负载的材料接触。

[0131] 其它组分,例如酸或碱溶液或各种盐或有机化合物可加入到含水淤浆中,以调节淤浆的流变学。调节流变学可使用的化合物的一些实例包括,但不限于,四乙基氢氧化铵、

其它四烷基铵盐、乙酸铵、柠檬酸铵、甘油、商业聚合物，例如聚乙二醇和其它合适的聚合物。储氧材料（若存在的话）也可改进含水淤浆的流变学。载体涂层淤浆的提高了的流变学（这可能是由于存在储氧材料或者其它流变学添加剂导致的）可提高载体涂层淤浆对基底的粘合性。

[0132] 在一个实施方案中，第一催化剂中的银组分或者第二催化剂的改性剂氧化物可作为氧化物或作为氧化物的前体，例如硝酸盐、乙酸盐或其它盐和 / 或其混合物加入到含水淤浆中。

[0133] 在本发明的例举的实施方案中，可通过淤浆沉积第一无机氧化物载体或第二无机氧化物载体和任选地沸石和 / 或储氧材料到基底上，从而形成载体涂层。

[0134] 可在载体涂层内浸渍和 / 或交换含银组分的水溶性前体盐（对于第一催化剂）或改性剂氧化物的水溶性盐（对于第二催化剂）的溶液。

[0135] 此处所使用的催化剂组合物包括：

[0136] (a) 基底；和

[0137] (b) 催化剂。

[0138] 若载体涂层存在于基底上，则催化剂组合物可进一步包括在基底上的载体涂层。

[0139] 可焙烧基底、载体涂层和浸渍或交换的溶液，形成催化剂组合物。在一个实施方案中，可在焙烧之前，干燥载体涂层和浸渍或交换的溶液。

[0140] 若第一催化剂负载在基底上，则第一催化剂组合物包括：

[0141] a) 基底；和

[0142] b) 第一催化剂，其中第一催化剂包括：

[0143] 约 0.2- 约 15wt% 选自银和银化合物中的至少一种银组分；和

[0144] 至少一种第一无机氧化物载体，其中银组分负载在第一无机氧化物载体上。

[0145] 若第二催化剂负载在基底上，则第二催化剂组合物包括：

[0146] a) 基底；和

[0147] b) 含下述组分的第二催化剂：

[0148] 约 1- 约 30wt% 的选自氧化铁、氧化铈、氧化铜、氧化镁、氧化铬、氧化镧、氧化铈、氧化钼、氧化锡、氧化钨、氧化镱、氧化钽、氧化铪、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化钾、氧化钒、氧化镍、氧化钨及其混合物中的改性剂氧化物；和

[0149] 至少一种第二无机氧化物载体，其中至少一种第二无机氧化物载体是酸性无机氧化物载体，

[0150] 其中改性剂氧化物负载在第二无机氧化物载体上，

[0151] 其中银组分的 wt% 以相对于第一无机氧化物载体的重量，银金属的重量为基础，和

[0152] 其中改性剂氧化物的 wt% 以相对于第二无机氧化物载体，相应金属的重量为基础。

[0153] 在替代的实施方案中，第一和第二催化剂中的任何一种或二者可模塑成合适的形状，例如蜂窝、粒料或珠粒。在一个实施方案中，第一和第二催化剂中的任何一种或二者可挤出成挤出物。

[0154] 在一个实施方案中，可通过研磨或粉碎银组分、第一无机氧化物载体，和第一催化

剂中的任何其它组分与水,形成糊剂,从而形成第一催化剂。可通过模头挤出该糊剂,形成挤出物。可干燥并焙烧挤出物,从而形成第一催化剂。

[0155] 类似地,在一个实施方案中,可通过研磨或粉碎改性剂氧化物或改性剂氧化物的前体、第二无机氧化物载体和第二催化剂中的任何其它组分与水,形成糊剂,从而形成第二催化剂。可通过模具挤出该糊剂制成挤出物。可干燥并焙烧挤出物,从而形成第二催化剂。

[0156] 在替代的实施方案中,第一和第二催化剂中的任何一种或二者可挤压成粒料。形成成型催化剂的其它方式也是合适的。

[0157] 图 1 示出了根据本发明的一个实施方案的废气处理装置。该装置包括催化剂体系、废气源、还原剂储罐和引入还原剂到废气内的机构。

[0158] 催化剂体系包括第一催化剂 10 和第二催化剂 20。催化剂体系具有入口侧和出口侧。

[0159] 第一催化剂 10 是银选择性催化还原催化剂,它含有负载在第一无机氧化物载体上的银组分。在一个实施方案中,第一催化剂 10 是银 / 氧化铝催化剂。第二催化剂 20 是根据本发明一个实施方案的改性剂催化剂。第三催化剂 30 是氧化催化剂,例如,但不限于, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。第三催化剂 30,即氧化催化剂是任选的。

[0160] 第一催化剂 10 和第二催化剂 20 从入口侧到催化剂体系的出口侧按照这一顺序布置。

[0161] 第一催化剂与第二催化剂的重量比为 1 : 5 到 5 : 1 的比值。若该比值大于 1.5,则可能存在不足的银催化剂以供充分地进行氮氧化物和还原剂之间的反应。

[0162] 若第一催化剂与第二催化剂,即改性剂催化剂的重量比大于 5 : 1,则可能存在不足的改性剂催化剂使在第一催化剂,即银催化剂上生成的含氮中间体完全转化。

[0163] 更优选,第一催化剂,即银催化剂与第二催化剂,即改性剂催化剂的重量比为 1 : 3 到 3 : 1 的重量比,和最优选约 1 : 1。

[0164] 储罐 40 含有还原剂,例如烃或含氧有机化合物。在一个实施方案中,还原剂可以是乙醇。废气源 50 是生成废气的燃烧装置。废气含有 NO_x 。

[0165] 在一个实施方案中,将还原剂通过还原剂注射器 60 注入到废气物流内。还原剂可按照任何适合方式引入到废气内。通过还原剂注射器 60 将引入还原剂到废气内仅仅是列举的且不意味着限制。还原剂可通过任何合适的机构引入到废气内。例如,惰性气体可鼓泡通过含还原剂的液体。惰性气体和夹带的还原剂可引入到废气内,从而将还原剂引入到废气内。含还原剂的液体可以是液体还原剂、还原剂的溶液或含还原剂的任何其它合适的液体。

[0166] 也可经还原剂注射器 60 注射还原剂,从而将还原剂引入到废气内。引入还原剂到废气内的其它机构对于本领域的技术人员来说是显而易见的。

[0167] 除去 NO_x 的方法

[0168] 废气通常不含足量的还原剂以还原包含在废气内的 NO_x 。通常在废气与第一催化剂 10,即银催化剂接触之前,将烃或含氧有机化合物还原剂引入到废气内。废气和还原剂与第一催化剂 10 接触,然后与第二催化剂 20,即改性剂催化剂接触,从而还原废气内的氮氧化物。废气和还原剂在与第二催化剂 20,即改性剂催化剂接触之后,任选地与氧化催化剂 30 接触。氧化催化剂 30 氧化废气内任何残留的烃、一氧化碳和含氮有机中间体。

[0169] 氧化催化剂 30 是任选的,这是因为第二催化剂 20,即改性剂催化剂将含氮中间体转化成氮气并将显著量的烃和一氧化碳转化成二氧化碳和水。若要求烃和 / 或一氧化碳的转化更加完全,则可优选在催化剂体系内使用氧化催化剂 30。由于改性剂催化剂 20 可氧化至少一部分烃和 / 或一氧化碳,因此存在改性剂催化剂 20 可允许使用比在其它情况下需要的量要少的氧化催化剂 30。

[0170] 还原剂可以是烃或含氧有机化合物,例如醇、醛或酮。还原剂也可以是烃的混合物,含氧有机化合物的混合物,或烃和含氧有机化合物的混合物。含烃的燃料也可用作还原剂。燃料,例如汽油、煤油、柴油、燃料油、船用 C 级锅炉燃料油 (bunker C) 和其它燃料是合适的,

[0171] 含氧有机化合物可以是醇类、酮类、醛类和类似物。乙醇和异丙醇是合适的醇的实例,但可使用其它醇或含氧有机化合物。

[0172] 在一个实施方案中,还原剂是乙醇。

[0173] 还原剂与 NO 的碳 /NO 之比范围为约 1- 约 1000,更优选范围为约 1- 约 200,和最优选范围为约 1- 约 10,为了降低操作成本,特别是对于大规模的应用来说,通常优选较低的碳 /NO 之比。

[0174] 如以下的实施例中所示,当原料气内 NO_x 的水平低时,可有利地利用较高的碳 /NO 之比。当原料气内 NO_x 的水平低时,高的碳 / NO_x 之比可改进 NO_x 的转化率。

[0175] 流过第一催化剂,即银催化剂的废气的空间速度范围为约 1000h^{-1} - 约 $100,000\text{h}^{-1}$,更优选范围为约 1000h^{-1} - 约 $50,000\text{h}^{-1}$,和最优选范围为 $1,000\text{h}^{-1}$ - 约 $30,000\text{h}^{-1}$ 。

[0176] 流过第二催化剂,即根据本发明一个实施方案的改性剂催化剂的废气的空间速度范围为约 1000h^{-1} - 约 $100,000\text{h}^{-1}$,更优选范围为约 1000h^{-1} - 约 $50,000\text{h}^{-1}$,和最优选范围为 $1,000\text{h}^{-1}$ - 约 $30,000\text{h}^{-1}$ 。

[0177] 流过第三催化剂,即氧化催化剂的废气的空间速度范围为约 1000h^{-1} - 约 $100,000\text{h}^{-1}$,更优选范围为约 1000h^{-1} - 约 $50,000\text{h}^{-1}$,和最优选范围为 $1,000\text{h}^{-1}$ - 约 $30,000\text{h}^{-1}$ 。

[0178] 废气与第一催化剂 10 和第二催化剂 20 在约 150°C - 约 700°C 的温度下,更优选在约 300°C - 约 600°C 的温度下,和最优选在约 300°C - 约 500°C 的温度下接触。

[0179] 若废气的温度低于约 150°C ,则氮氧化物的还原可能低。在大于约 650°C 的温度下,还原剂可能被氧化。若还原剂被氧化,则在废气内可能存在不足的还原剂来还原氮氧化物。

[0180] 也可单独使用第二催化剂 20,即改性剂催化剂,将含氮中间体转化成氮气。将含氮中间体转化成氮气的反应条件可类似于当同时存在第一催化剂 10 和第二催化剂 20 时对于第二催化剂 20 所使用的反应条件。也可使用第二催化剂 20,即改性剂催化剂,将一氧化碳或烃转化成二氧化碳。

[0181] 本发明的催化剂与方法具有改进的能力从内燃机的废气中和从工业废气中除去氮氧化物、烃和一氧化碳。该催化剂和方法可应用到采用过量氧气操作的任何发动机上,例如柴油机、贫燃烧的汽油机,或者采用压缩的天然气供给燃料的发动机。也可与气体涡轮机、发电厂、煤火发电厂和工业锅炉或膛炉一起使用该催化剂与方法。

[0182] 下述实施例拟阐述,而不是限制本发明的范围。要理解,可替代地使用本领域的技术人员已知的其它工序。

[0183] 实施例 1

[0184] 作为温度的函数,在有和无氧化催化剂的情况下,在氧化铝催化剂上的银上 NO_x 的转化率

[0185] 如下所述制备银 / 氧化铝整装催化剂。通过混合水、硝酸银和氧化铝,形成淤浆。球磨这一淤浆,并在 400 个泡孔 / 英寸² 的整装基底上涂布,以及在 600℃ 下焙烧,产生在氧化铝整装基底涂布的催化剂 10 上 1.2% 的银。

[0186] 图 2 示出了在如图 1 所示的银催化剂之后,有和无在原料物流内放置的氧化铝氧化催化剂 30 上的铂的情况下,对于 1.2% 的银 / Al_2O_3 催化剂 10 来说, NO_x 的转化率对温度 (℃) 所作的图表。采用含有 500ppm NO_x 和 600ppm 乙醇的原料物流进行试验。该原料气还含有 15% 的氧气、5% 的二氧化碳、10% 的水蒸气和余量为氮气。原料物流的流速维持在 1 标准升 / 分钟下,这相当于 20,000 h^{-1} 的空间速度。表 1 示出了在 400℃ 下 NO_x 的转化率和出口 CO 浓度,而在 400℃ 下,在银催化剂上 95% 的 NO_x 被还原,在这一催化剂上形成显著量的一氧化碳。可使用在氧化铝氧化催化剂上的铂,除去通过银催化剂形成的一氧化碳。表 1 的实施例 1B 还示出了在氧化铝催化剂上的银之后,存在在氧化铝氧化催化剂上的铂,将基本上除去通过在氧化铝催化剂上的银形成的所有一氧化碳。

[0187] 表 1 在 400℃ 下的 NO_x 转化率和出口 CO 浓度 (ppm)

[0188]

实施例 No.	催化剂体系	NO_x 转化率	出口 CO 浓度 (ppm)
1A	1.2% Ag/ Al_2O_3	95%	140
1B	1.2% Ag/ Al_2O_3 +Pt/ Al_2O_3	90%	< 1

[0189] 如表 1 和图 2 所示,在有和无氧化催化剂的情况下,对于银催化剂来说,当原料气含有 500ppm NO_x 时, NO_x 转化率在约 300–600℃ 的温度范围内是相类似的。若废气在流过银催化剂之后,含有大量的含氮中间体,则通过氧化催化剂氧化含氮中间体,从而降低表现的 NO_x 转化率。在添加氧化催化剂的情况下, NO_x 转化率没有显著改变的事实可与当废气接触氧化催化剂时,废气内具有仅仅小量含氮中间体的情况一致。因此,图 2 的结果表明,当 NO_x 浓度高,例如为约 500ppm 时,银 / 氧化铝催化剂单独能将 NO_x 转化成氮气。

[0190] 实施例 2

[0191] 采用含有 25ppm NO_x 的原料物流的情况下,在有和无氧化催化剂时,在银催化剂上的 NO_x 转化率

[0192] 采用两种不同的制备方法,制备银 / 氧化铝整装催化剂。采用实施例 1 所述的一步载体涂布方法制备催化剂 1。

[0193] 采用两步法,通过用氧化铝载体涂布基底,然后用硝酸银的水溶液浸渍氧化铝载体涂层,从而制备催化剂 2。如下所述制备催化剂 2。通过混合氧化铝和水形成氧化铝淤浆。球磨该淤浆,在 400 个泡孔 / 英寸² 的整料基底上涂布并干燥。在氧化铝涂布的整料上浸渍硝酸银,并在 600℃ 下焙烧,产生在氧化铝催化剂上 1.2% 的银。

[0194] 表 2 示出了在焙烧的整装催化剂上的金属载荷,其中相对于氧化铝载体的重量,以金属为基础计算载荷百分数。

[0195] 表 2 实施例 2 的催化剂组合物

[0196]

催化剂	组合物	制备方法
1	1.2wtAg/Al ₂ O ₃	载体涂布
2	1.2wtAg/Al ₂ O ₃	载体涂布接着浸渍
3	Pt/Al ₂ O ₃	

[0197] 催化剂 3 是通过浸渍载体涂布的基底而制备的 Pt/Al₂O₃ 氧化催化剂。

[0198] 具有表 3 所示组成的试验气体与催化剂以 1L/min 的速度接触,这相当于 8000h⁻¹ 的空间速度。在 300-500℃ 的温度范围内进行试验。

[0199] 表 3 实施例 2 的试验气体

[0200]

组分	浓度
NO _x	25ppm
乙醇	250ppm
O ₂	12%
CO ₂	4%
H ₂ O	10%
N ₂	余量

[0201] 在有和无氧化催化剂,催化剂 3 的情况下,测试催化剂 1 和 2 的 NO_x 转化率。图 3 示出了作为温度的函数的试验结果。表 4 中概述了在 400℃ 下的 NO_x 转化率和出口 CO 浓度 (ppm)。

[0202] 表 4 有和无氧化催化剂的情况下,对于银 SCR 催化剂体系来说,在 400℃ 下的 NO_x 转化率

[0203]

催化剂	氧化催化剂	在 400℃ 下的 NO _x 转化率	在 400℃ 下的 CO ppm	实施例编号 (图 3)
1.2%Ag/Al ₂ O ₃ (载体涂布的催化剂)	无	90%	82	2A
1.2%Ag/Al ₂ O ₃ (载体涂布的催化剂)	是	49%	<2	2B
1.2%Ag/Al ₂ O ₃ (浸渍的催化剂)	无	88%	108	2C
1.2%Ag/Al ₂ O ₃ (浸渍的催化剂)	是	30%	<2	2D

[0204] 在所有情况下,与单独含银的催化剂的相应体系相比,在采用含有 25ppm NO_x 的表 3 的原料气的情况下,在银基催化剂的下游存在氧化催化剂导致较低的 NO_x 转化率,如图 3 和表 4 所示。认为氧化催化剂可氧化在银基催化剂上产生的有机含氮中间体。通过反应 2 和 3,由有机含氮中间体产生氮气。若有机含氮中间体被氧化,则 NO_x 的转化率下降,这与图 3 和表 4 所示的结果一致。

[0205] 当存在氧化催化剂时, NO_x 的转化率较低,而与如何制备银催化剂无关。

[0206] 实施例 3

[0207] 在有和无氧化催化剂,采用丙烷作为还原剂的情况下,采用含 9ppm NO_x 的原料物流,在银 / 氧化铝催化剂上的 NO_x 转化率和 CO 的产生

[0208] 图 4 示出了采用含 9ppm NO_x 的原料气,采用 6000ppm 丙烷作为还原剂,对于银 / 氧化铝催化剂来说, NO_x 的转化率(左手轴)和出口 CO(右手轴)对温度所作的一系列图表。原料气还含有 12% 的氧气、4% 的二氧化碳和 10% 的水蒸气,且余量为氮气。在 8000h^{-1} 的空间速度下进行试验。

[0209] 当丙烷用作还原剂时,作为 NO_x 转化的副产物产生 CO。用氧化催化剂氧化 CO,从而除去 CO。然而,在氧化催化剂存在下,表观的 NO_x 转化率显著下降,如图 4 所示。认为氧化催化剂可氧化借助反应 1 形成的含氮中间体,从而降低表观的 NO_x 转化率。

[0210] 实施例 4

[0211] 在有和无铁改性剂催化剂,采用乙醇作为还原剂的情况下,采用含 9ppm NO_x 的原料气,在银 / 氧化铝催化剂上的 NO_x 转化率与温度的关系

[0212] 如下所述制备含铁的改性剂催化剂。通过混合水和约 40wt% 氧化铝、50wt% 混合的沸石和 10wt% $\text{Ce}_{0.24}\text{Zr}_{0.66}\text{La}_{0.04}\text{Y}_{0.06}\text{O}_2$,形成含混合的载体涂层的淤浆。混合的沸石是 50/50 重量比的 H-ZSM-5 和 H- β 。球磨这一混合的载体涂料淤浆,在 400 个泡孔 / 英寸² 的整料上涂布并干燥。

[0213] 将在混合载体涂层上形成含 10% 铁的铁改性剂催化剂的充足硝酸铁溶解在用量等于载体涂布过的基底的吸水率的蒸馏水中。在载体涂布的基底上浸渍硝酸铁溶液并干燥。在 550°C 下焙烧干燥的基底,产生铁改性剂催化剂。

[0214] 图 5 示出了对于含银 / 氧化铝催化剂的各种体系来说,采用含 9ppm NO_x 和 2250ppm 乙醇的废气的情况下, NO_x 转化率对温度所作的一系列图表。其余进料物流组分与实施例 2 中所用相同。

[0215] 示出了对于单独的银 / 氧化铝催化剂(曲线 4A),银 / 氧化铝催化剂和铁改性剂催化剂(曲线 4B),银 / 氧化铝催化剂和铁改性剂催化剂和氧化催化剂(曲线 4C),单独的铁改性剂催化剂(曲线 4D),和银 / 氧化铝催化剂和氧化催化剂(曲线 4E)来说的图表。在图 5 中,在图 4A 和 4B 中总的催化剂体积相同。在图 5 中,在曲线 4B 和 4C 中,银催化剂与铁改性剂催化剂的体积比为约 1 : 1。表 5 概述了对于各种催化剂体系来说,在 400°C 下的 NO_x 转化率。

[0216] 表 5 对于各种催化剂体系来说,在 400°C 下的 NO_x 转化率

[0217]

曲线 No.	催化剂体系	NO _x 转化率 %
4A	Ag/Al ₂ O ₃	84%
4B	Ag/Al ₂ O ₃ + 铁 / 沸石改性剂催化剂	75%
4C	Ag/Al ₂ O ₃ + 铁 / 沸石改性剂催化剂 + 氧化催化剂	67%
4D	单独的铁 / 沸石改性剂催化剂	15%
4E	Ag/Al ₂ O ₃ + 氧化催化剂	9%

[0218] 采用含有 9ppm NO_x 和 2250ppm 乙醇的原料物流, 在 400℃ 下的 NO_x 转化率从单独的银催化剂 (曲线 4A) 的 84% 下降到采用含有银催化剂和氧化催化剂结合的体系 (曲线 4E) 的 9%。在没有受限于理论的情况下, 认为氧化催化剂可氧化在银 / 氧化铝催化剂上生成的含氮中间体, 从而降低表观的 NO_x 转化率。

[0219] 采用银 / 氧化铝催化剂和铁改性剂催化剂结合 (曲线 4B) 的情况下, 在 400℃ 下的 NO_x 转化率为 75%。NO_x 转化率仅仅略微低于单独的银催化剂的 84% 的 NO_x 转化率。认为改性剂催化剂可转化在银 / 氧化铝催化剂上生成的含氮中间体成氮气。在银催化剂上生成的含氮中间体转化成氮气将维持在银催化剂上实现的高的 NO_x 转化率。

[0220] 当在 Ag/Al₂O₃ 催化剂和改性剂催化剂之后放置氧化催化剂 (曲线 4C) 时, NO_x 转化率仅仅略微下降到约 67%。认为可在铁改性剂催化剂上转化含氮中间体, 从而留下仅仅小量待由氧化催化剂氧化的含氮中间体。显著量含氮中间体的氧化将降低 NO_x 的转化率。

[0221] 在采用 Ag/Al₂O₃ 催化剂和氧化催化剂的结合物的情况下, NO_x 的转化率仅仅为 9% (曲线 4E)。在 4E 体系中, 不存在可将含氮中间体转化成氮气的改性剂催化剂。大多数在银 / 氧化铝催化剂上产生的含氮中间体将通过氧化催化剂氧化, 从而降低 NO_x 的转化率。

[0222] 曲线 4D 示出了对于不具有 Ag/Al₂O₃ 催化剂的铁改性剂催化剂来说, NO_x 的转化率对温度所作的曲线。采用曲线 4D 的铁改性剂催化剂情况下, NO_x 的转化率仅仅为 18%。单独的改性剂催化剂对于 NO_x 的转化率来说具有差的活性。当在铁改性剂催化剂之前放置银 / 氧化铝催化剂时, NO_x 的转化率远远较大, 如曲线 4B 所示。

[0223] 实施例 5

[0224] 在采用含 25ppm NO_x 的原料物流的情况下, 有和无铈改性剂催化剂时, NO_x 的转化率

[0225] 使用如下所述的单一步骤的工序, 制备铈基改性剂催化剂 1。通过混合足量的硝酸铈、水和约 40wt% 的氧化铝, 50wt% 的混合沸石, 和 10wt% 的 Ce_{0.24}Zr_{0.66}La_{0.04}Y_{0.06}O₂, 形成铈基混合的载体涂料淤浆。混合沸石是 50/50 重量比的 H-ZSM-5 和 H-β。球磨这一淤浆, 在 400 孔 / 英寸² 整料上涂布并干燥。在 550℃ 下焙烧干燥的整料, 产生 10wt% 在混合的载体涂布的整料基底上的铈。

[0226] 使用如下所述的两步工序, 制备铈基改性剂催化剂 2。通过混合水和约 40wt% 的氧化铝, 50wt% 的混合沸石, 和 10wt% 的 Ce_{0.24}Zr_{0.66}La_{0.04}Y_{0.06}O₂, 形成混合的载体涂料淤浆。混合沸石是 50/50 重量比的 H-ZSM-5 和 H-β。球磨这一淤浆, 在 400 孔 / 英寸² 整料上涂布

并干燥。用足量的硝酸铈浸渍干燥的整料,以便在 550℃下焙烧时,所得催化剂形成 10wt% 在混合的载体涂布的整装基底上的铈。

[0227] 在与实施例 2 相同的条件下,在有和无铈基改性剂催化剂 1 和 2 的情况下进行 NO_x 的转化率试验。图 6 示出了由有和无改性剂催化剂的银催化剂得到的 NO_x 转化率对温度所做的图表。表 6 中示出了 400℃下三种催化剂体系的 NO_x 转化率。

[0228] 表 6 在有和无改性剂催化剂的情况下,对于银 SCR 催化剂体系来说,在 400℃下 NO_x 的转化率

[0229]

实施例 No.	催化剂体系	在 400℃下 NO_x 的转化率
5A	催化剂 1 (1.2%Ag/ Al_2O_3)+Pt/ Al_2O_3 氧化催化剂	49%
5B	催化剂 1 (1.2%Ag/ Al_2O_3)+改性剂催化剂 1+Pt/ Al_2O_3 氧化催化剂	91%
5C	催化剂 1 (1.2%Ag/ Al_2O_3)+改性剂催化剂 2+Pt/ Al_2O_3 氧化催化剂	90%

[0230] 基于催化剂 1 的体积,在 8000h^{-1} 1.2% Ag/ Al_2O_3 催化剂的空间速度下,进行实施例 5A 的试验。基于银催化剂和改性剂催化剂的体积,在 8000h^{-1} 总的空间速度下进行实施例 5B 和 5C 的试验。在实施例 5B 和 5C 中,银催化剂与改性剂催化剂的体积比为约 1 : 1。

[0231] 实施例 5B 和 5C 的催化剂体系的不同在于实施例 5B 的催化剂体系含有改性剂催化剂 1,而实施例 5C 的催化剂体系含有改性剂催化剂 2。

[0232] 采用实施例 5B 和 5C 的改性剂催化剂在 400℃下 NO_x 的转化率分别为 91%和 90%,相比之下,不含改性剂催化剂的实施例 5A 为 49%。在银 / 氧化铝 SCR 催化剂和氧化催化剂之间放置铈改性剂催化剂增加 NO_x 的转化率达约 40%。在采用两种不同的改性剂催化剂制备方法的情况下, NO_x 的转化率没有显著变化。

[0233] 图 6 示出了对于实施例 5A、5B 和 5C 来说, NO_x 的转化率对温度所作的曲线。在银催化剂和 Pt/ Al_2O_3 氧化催化剂之间放置改性剂催化剂的情况下,实施例 5B 和 5C 中 NO_x 的转化率介于 50 至 95%,相比之下,对于实施例 5A 不含改性剂催化剂的催化剂体系来说为约 25-50%。在 300-500℃的整个温度范围内,与实施例 5A 不具有改性剂催化剂的催化剂体系相比,在实施例 5B 和 5C 中改性剂催化剂的存在改进 NO_x 的转化率。

[0234] 尽管不希望束缚于理论,但认为与实施例 5A 不含改性剂催化剂的催化剂体系相比,实施例 5B 和 5C 中的改性剂催化剂可将含氮中间体转化成氮气,从而提供较高的 NO_x 的转化率。通过氧化催化剂氧化由实施例 5A 不具有改性剂催化剂的银催化剂得到的含氮中间体,之后它们可转化成氮气。含氮中间体的氧化将降低 NO_x 的转化率。

[0235] 实施例 6

[0236] 在有和无下游的 Pt/ Al_2O_3 氧化催化剂情况下,采用银催化剂和改性剂催化剂时的 CO 转化率

[0237] 对于表 7 所示的三种催化剂体系来说,使用表 3 的原料气,在 400℃下进行 NO_x 和 CO 转化率的试验。在所有三种体系中,第一催化剂是 1.2% Ag/ Al_2O_3 催化剂。在实施例 6B

中,银催化剂紧跟着实施例 5 所述制备的铈基改性剂催化剂 1。在实施例 6C 中,在铈基改性剂催化剂 1 之后放置 Pt/Al₂O₃ 催化剂。

[0238] 表 7 在有和无下游的 Pt/Al₂O₃ 氧化催化剂情况下,采用银催化剂和改性剂催化剂时的 NO_x 和 CO 转化率

[0239]	实 施 例 No.	催化 剂	在 400℃ 下 NO _x 的转化率	在 400℃ 下 CO ppm
	6A	1.2%Ag/Al ₂ O ₃	90%	86
	6B	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +改性剂催化剂 1	94%	27
	6C	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +改性剂催化剂 1+Pt/ Al ₂ O ₃	92%	<2

[0240] 在单独采用银催化剂的情况下,实施例 6A 的废气含有 86ppm CO。在实施例 6B 中添加改性剂催化剂 1 将降低废气内的 CO 量到 27ppm。通过银 / 氧化铝催化剂,改性剂催化剂氧化气体物流内约 69% 的 CO。

[0241] 在实施例 6C 中,在改性剂催化剂 1 之后放置 Pt/Al₂O₃ 催化剂。废气含有小于 2ppm CO。改性剂催化剂 1 和铂 / 氧化铝氧化催化剂的结合物基本上除去所有的 CO。

[0242] 改性剂催化剂具有显著的能力氧化 CO,如实施例 6B 所示。在改性剂催化剂之后的氧化催化剂除去在废气物流内任何残留的 CO。

[0243] 实施例 7 在采用异丙醇作为还原剂的情况下,采用银 / 氧化铝催化剂和各种改性剂催化剂时 NO_x 的转化率

[0244] 根据实施例 4 所述的工序,制备具有各种金属的改性剂催化剂。表 8 列出了改性剂催化剂的组成和制备方法。

[0245] 表 8 实施例 7 的改性剂催化剂组成

[0246]

实 施 例 No.	催化 剂 名 称	催化 剂 组 成	制 备 方 法
7A	铈改性剂	在混合载体涂层上 10% 的 Ce	载体涂布紧跟着铈浸渍
7B	铁改性剂	在混合载体涂层上 10% 的 Fe	载体涂布紧跟着浸渍
7C	Ce-Cu 改性剂	在混合载体涂层上 10% 的 Ce 和 5% 的 Cu	载体涂布紧跟着共浸渍
7D	Cu 改性剂	在混合载体涂层上 5% 的 Cu	载体涂布紧跟着浸渍

[0247] 如下所述测试表 8 的改性剂催化剂。将 1.2% 银 / 氧化铝催化剂置于原料气物流内的改性剂催化剂之前。将在氧化铝催化剂上的铂置于改性剂催化剂之后。异丙醇用作还原剂。采用表 9 所述的原料气进行试验。

[0248] 表 9 实施例 7 的原料气

[0249]

组分	浓度
NO _x	25ppm
异丙醇	300ppm
O ₂	12%
CO ₂	4%
H ₂ O	10%
N ₂	余量

[0250] 图 7 示出了对于所测试的各种改性剂来说,作为温度的函数,NO_x 的转化率的一系列图表。总的空间速度基于银催化剂加上改性剂催化剂。银催化剂与改性剂催化剂的体积比为 1 : 1。表 10 示出了在 450℃下,对于表 8 所示的具有改性剂催化剂体系的各种催化剂体系来说,NO_x 的转化率和出口 CO 的浓度。

[0251] 表 10 对于实施例 7 的催化剂体系来说,NO_x 的转化率和出口 CO 的浓度

[0252]

实施例 No.	催化剂体系	NO _x 的转化率	出口 CO 的浓度 ppm
7A	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +Ce 改性剂+Pt/ Al ₂ O ₃	82%	<2
7B	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +Fe 改性剂+Pt/ Al ₂ O ₃	92%	<2
7C	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +Cu-Ce 改性剂+Pt/ Al ₂ O ₃	78.5%	<2
7D	1.2%Ag/Al ₂ O ₃ +Cu 改性剂+Pt/ Al ₂ O ₃	60%	<2

[0253] 实施例 8

[0254] 使用在氧化铝催化剂上的银和改性剂催化剂,采用含 500ppm NO_x 的原料气时 NO_x 的转化率

[0255] 在实施例 8 中使用含有 500ppm NO_x,600ppm 乙醇、6%氧气、5%二氧化碳的原料气和 10%的水蒸汽。在 300-500℃的温度范围内,在 20,000h⁻¹ 的总空间速度下进行试验。总的空间速度基于当不使用改性剂时单独的银催化剂和当使用改性剂催化剂时基于银催化剂加上改性剂催化剂。在含有改性剂催化剂的试验中,银催化剂与改性剂催化剂之比为约 1 : 1。

[0256] 图 8 示出了在实施例 8 中进行的试验的一系列图表。所测试的催化剂体系是:在氧化铝催化剂上的银,在氧化铝催化剂上的银和铂氧化催化剂;在氧化铝催化剂上的银和铈基改性剂催化剂 1 与铂氧化催化剂;在氧化铝催化剂上的银,紧跟着如实施例 7 所述制备的 Cu-Ce 改性剂催化剂和铂氧化催化剂;以及在氧化铝催化剂上的银和 Cu-Ce 改性剂催化剂。该图表示出了甚至当使用约 500ppm 高入口 NO_x 浓度时,存在改性剂催化剂也将提高 NO_x

的转化率。

[0257] 实施例 9

[0258] 采用含 1ppm SO_2 和 25ppm NO_x 的原料物流的情况下, NO_x 转化率的长期活性试验

[0259] 进行长期活性试验, 以测定含有 1.2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、如实施例 5 所述制备的 Ce 基改性剂催化剂 1 和物流下游的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化催化剂的催化剂体系的稳定性。

[0260] 在 400℃ 下, 采用表 3 所示的气体物流进行试验, 所不同的是在试验过程中改变乙醇浓度, 和在物流上 550 小时之后引入二氧化硫。基于银催化剂加上改性剂催化剂 1, 在 8000h^{-1} 总的空间速度下进行整个试验。银催化剂与改性剂催化剂之体积比为 1 : 1。图 9 示出了 NO_x 的转化率对时间所作的图表。

[0261] 在乙醇/ NO_x 之比为 6 下开始试验。然后降低乙醇/ NO_x 之比为 5, 然后为 4。约 100 小时的操作之后, 在乙醇/ NO_x 之比为 4 下, NO_x 的转化率稳定在 98-99%。在接下来的 300 小时, NO_x 的转化率稳定, 此刻终止试验。然后将该催化剂体系暴露于空气氛围下约 100 小时的时间段。在试验再开始之后, NO_x 的转化率下降到约 90%, 相比之下在终止试验之前, 为 98-99%。然而, NO_x 的转化率迅速稳定在约 98-99% 下。在催化剂体系的 NO_x 的转化率稳定之前可存在诱导时间段。

[0262] 在约 550 小时的操作下, 约 1ppm 的二氧化硫引入到原料物流内。 NO_x 的转化率从 98-99% 下降到约 80%。在约 1100 小时时, 终止试验, 并用新鲜的银催化剂替换该银催化剂。一旦在与前面相同的条件下 (例外的是新鲜的银催化剂) 再开始试验, 则 NO_x 的转化率增加到 98%, 这表明 NO_x 的转化活性下降是由于二氧化硫对银催化剂的中毒作用所致。改性剂催化剂没有因原料物流内二氧化硫的存在而失活。

[0263] 根据实施例得出的结论

[0264] 在实施例 1 和 8 中使用含有 500ppm NO_x 的废气。在实施例 2、5、6、7 和 9 中使用含有 25ppm NO_x 的废气。在实施例 3 和 4 中使用含有 9ppm NO_x 的废气。研究宽范围的 NO_x 浓度。对于实施例 1 的高 NO_x 的体系来说, 选择催化还原的行为显著不同于实施例 2 和 3 中低 NO_x 的体系。

[0265] 第一, 当 NO_x 的浓度高, 例如约 500ppm 时, 在银 / 氧化铝催化剂之后存在氧化催化剂没有降低 NO_x 的转化率, 如实施例 1 所述。

[0266] 第二, 当废气含有低水平的 NO_x , 例如实施例 3 和 4 的 9ppm 时, 需要高的还原剂/ NO_x 之比以获得高的 NO_x 转化率。相反, 如实施例 1 所示, 当废气含有 500ppm NO_x 时, 采用 1.4 : 1 的还原剂/ NO_x 之比可还原超过 90% 的 NO_x 。

[0267] 第三, 可使用各种还原剂, 例如实施例 1 和 2、4-6、8 和 9 所示的乙醇; 实施例 3 所示的丙烷; 或实施例 7 所示的异丙醇。

[0268] 第四, 当废气含有低浓度的 NO_x (例如, 25ppm) 时, 在银 / 氧化铝催化剂之后放置氧化催化剂将导致 NO_x 的转化率显著下降, 而与还原剂无关, 如实施例 2 所示。

[0269] 第五, 采用 SCR 催化剂, 紧跟着改性剂催化剂的结合物情况下, 采用含有低和高 NO_x 水平时, 可获得 NO_x 转化成氮气的高转化率, 如实施例 4-9 所述。甚至当在改性剂催化剂之后放置氧化催化剂时, 特别地对于含有低水平 NO_x 的废气物流来说, NO_x 的转化率没有下降。改性剂催化剂除了改进选择性转化 NO_x 成氮气以外, 还能氧化显著量的 CO。

[0270] 第六, 单独的改性剂催化剂不具有良好的 NO_x 转化活性。银催化剂紧跟着改性剂

催化剂的结合物可导致高的 NO_x 转化率。尽管没有限制,但当废气含有低的 NO_x 水平时,该结合物可特别地有利。

[0271] 第七,银催化剂和改性剂催化剂的结合物导致操作稳定数小时的催化剂体系,如实施例 9 中所述。改性剂催化剂还是硫耐受剂,同样如实施例 9 中所述。

[0272] 可在没有脱离本发明的基本特征的情况下,在其他具体的形式中体现本发明。所述的实施方案在其所有方面上要被视为仅仅是例举而不是限制。本发明的范围因此通过所附权利要求,而不是前述说明来表示。落在权利要求的等价含义和范围内的各种变化囊括在其范围内。

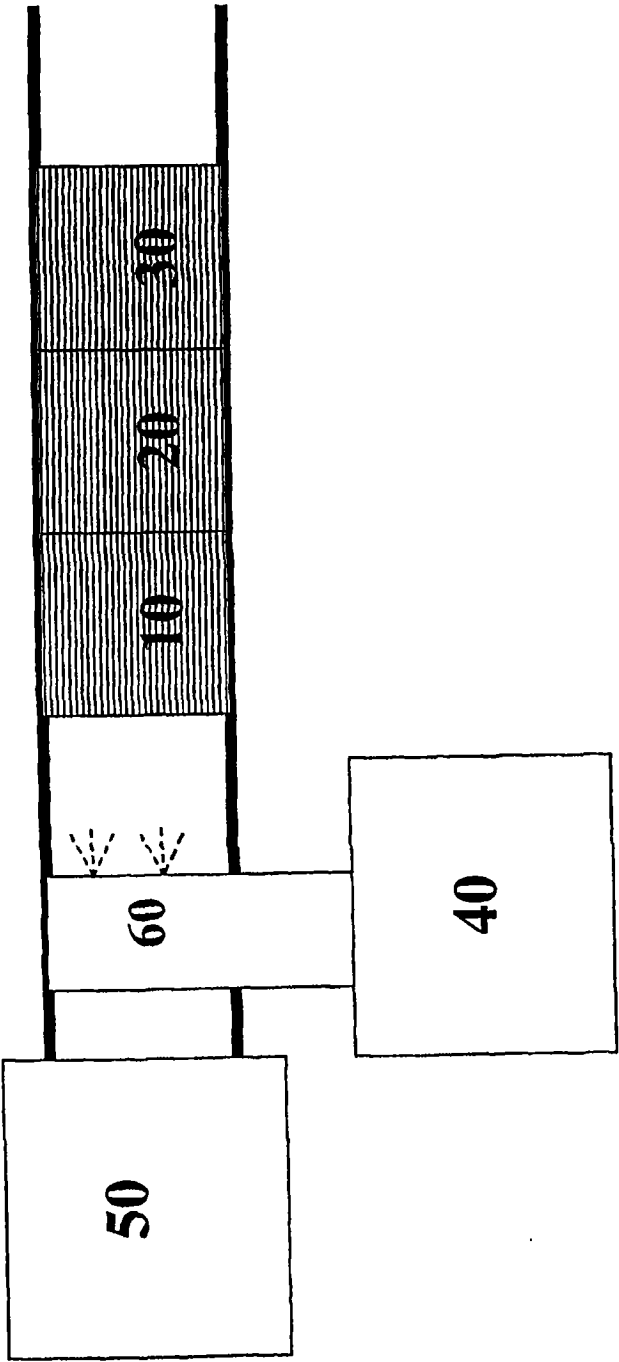
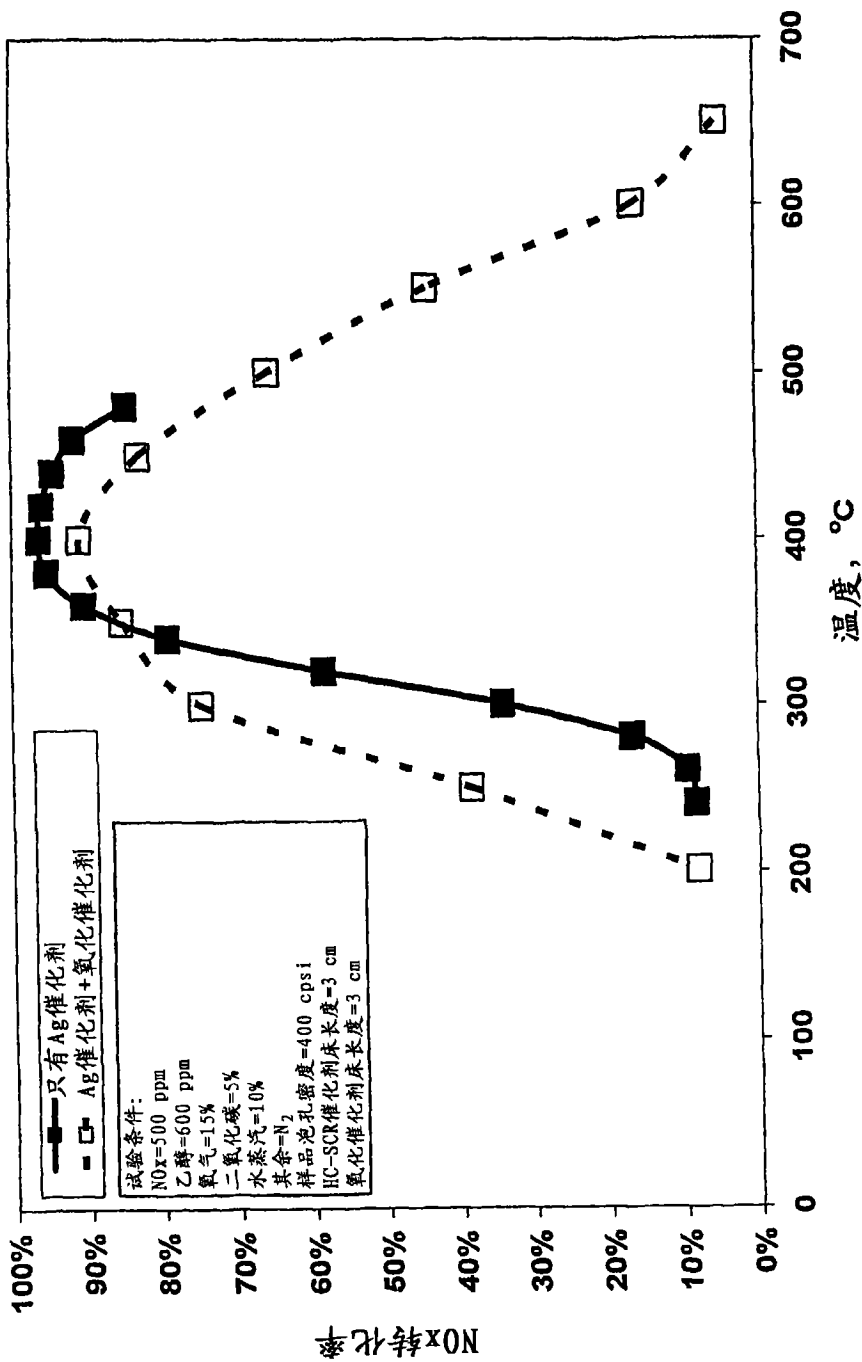


图1



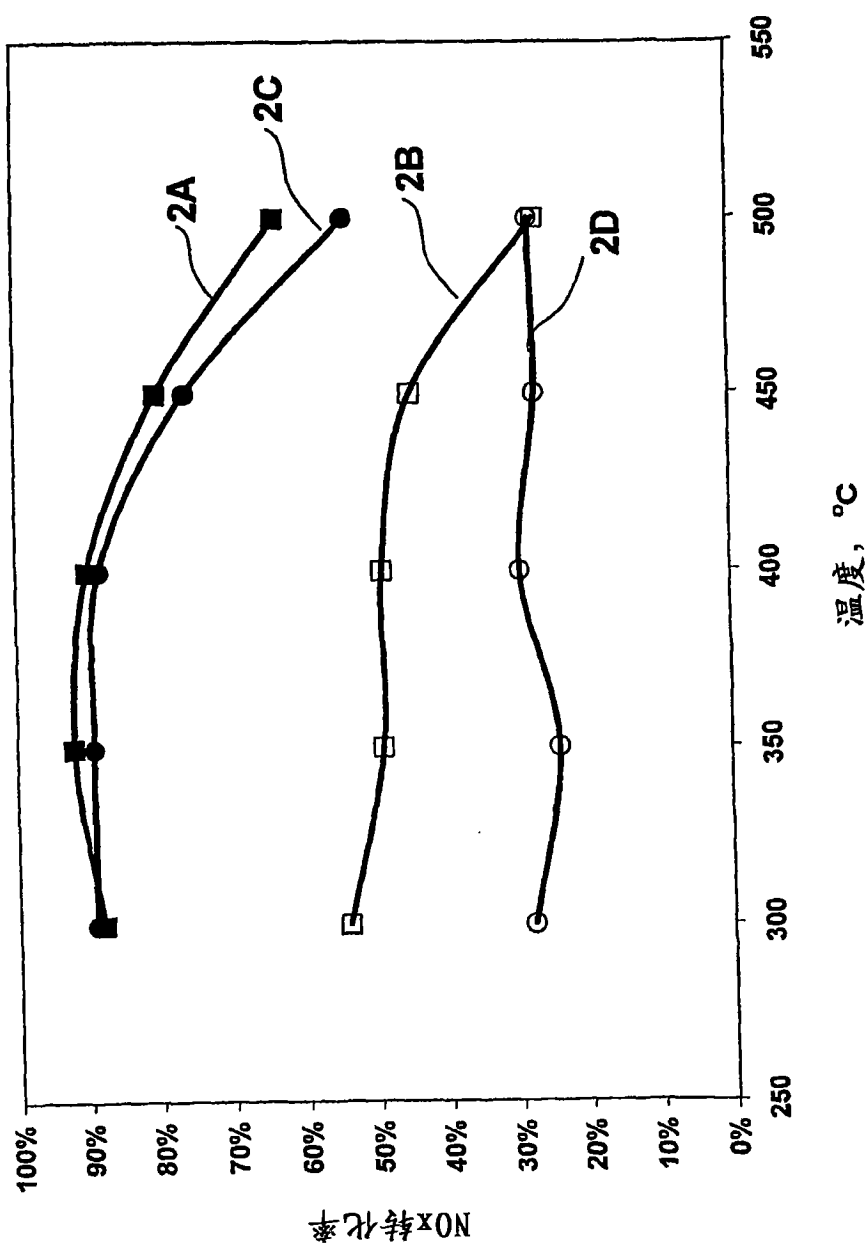


图3

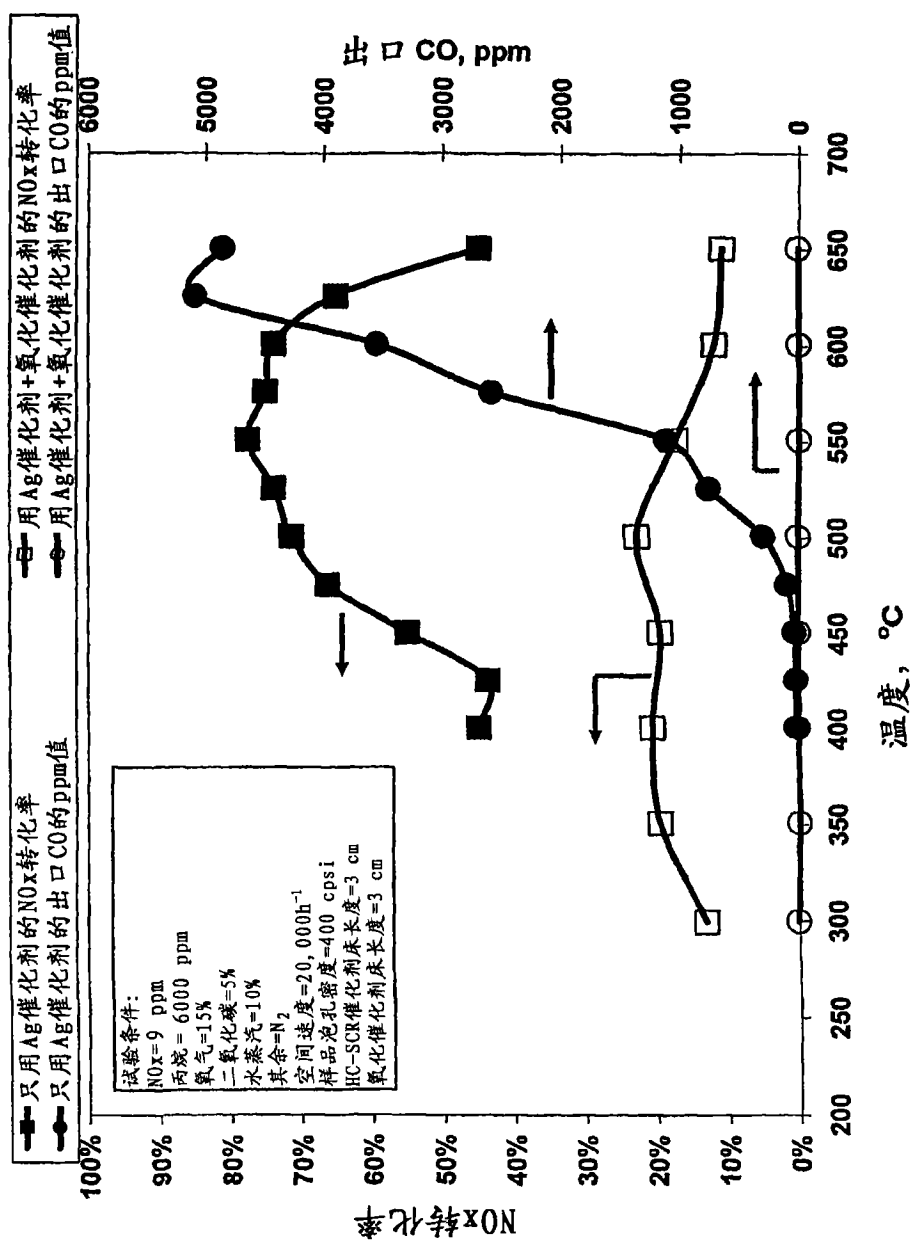


图4

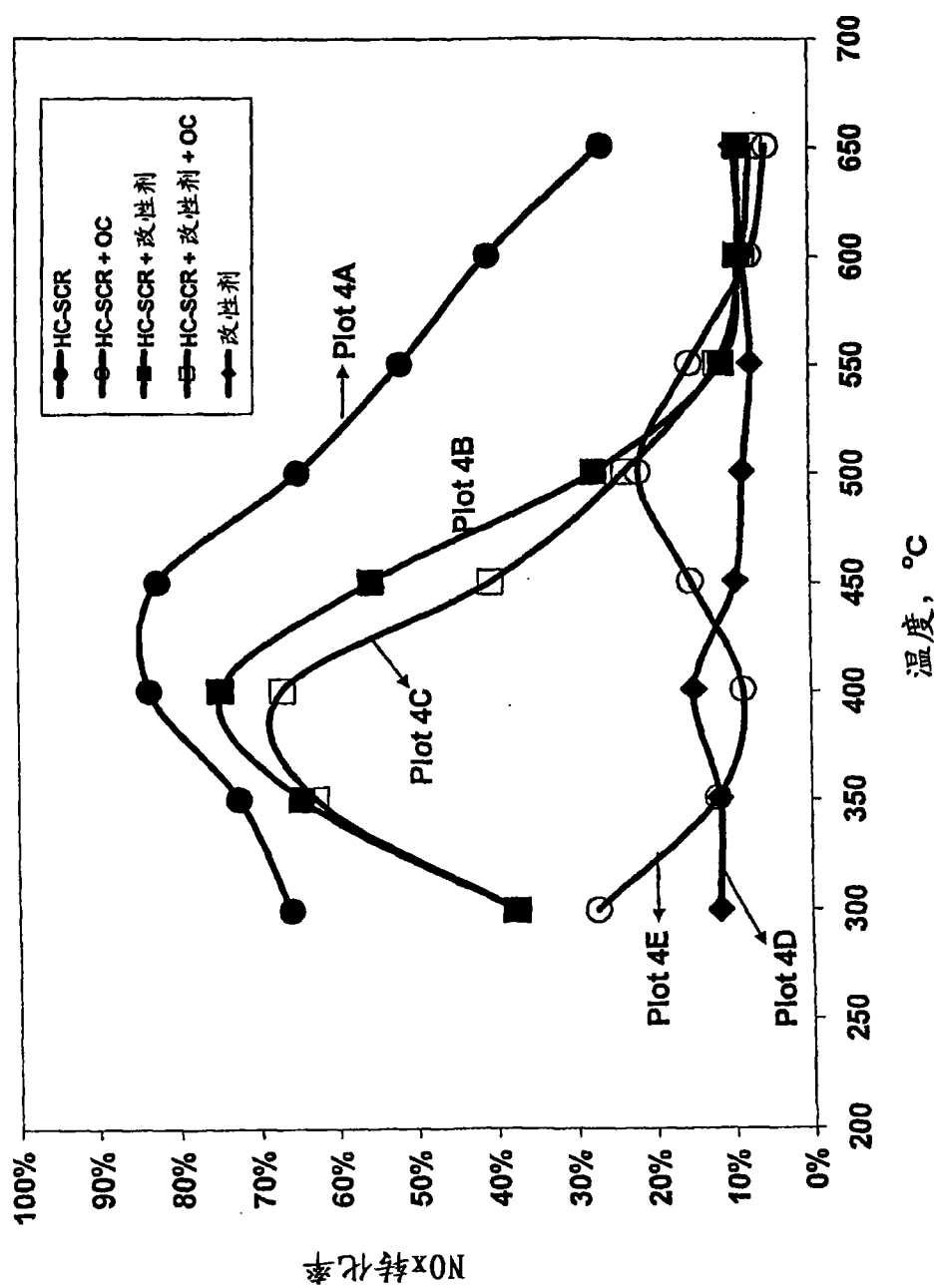


图 5

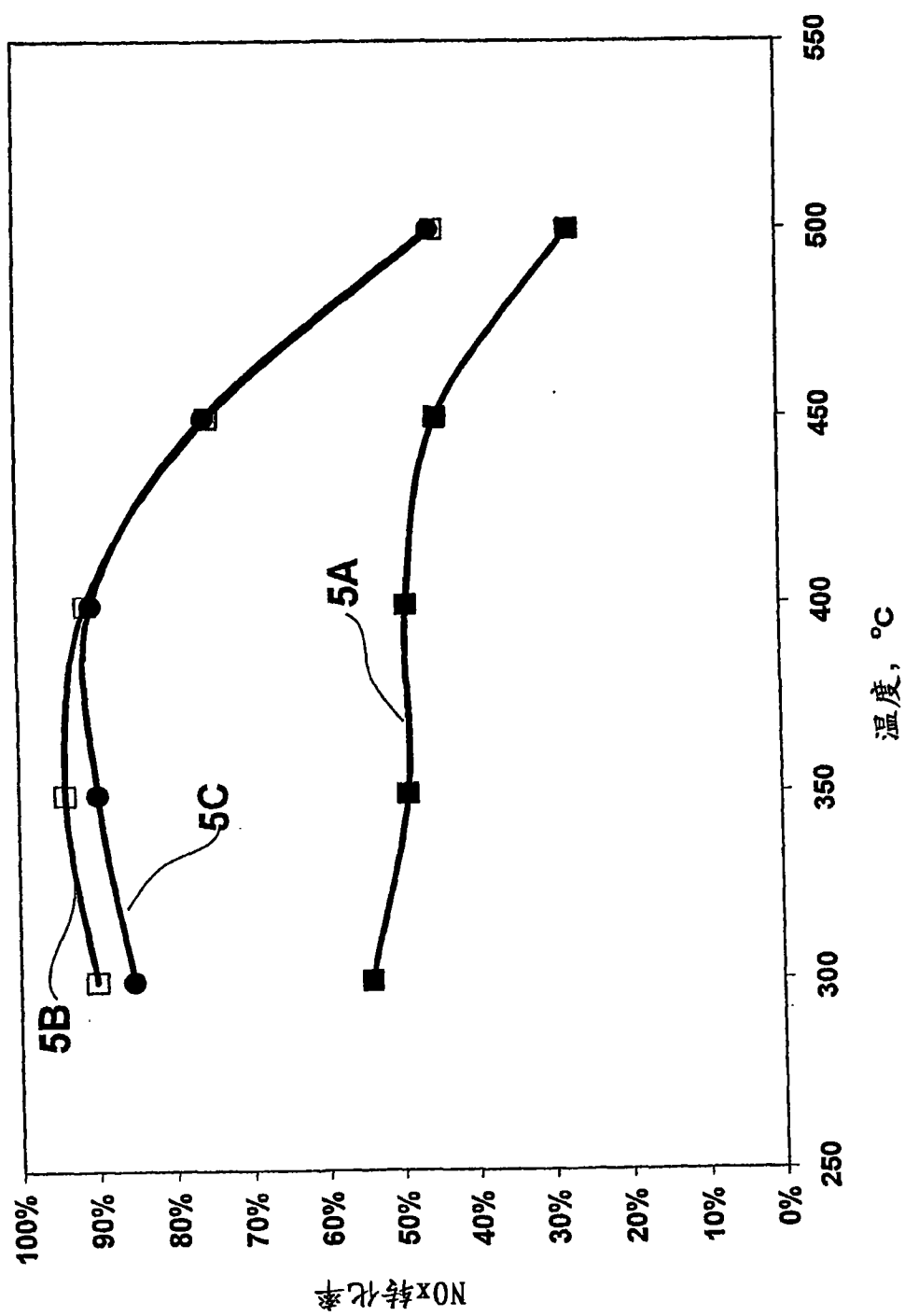


图6

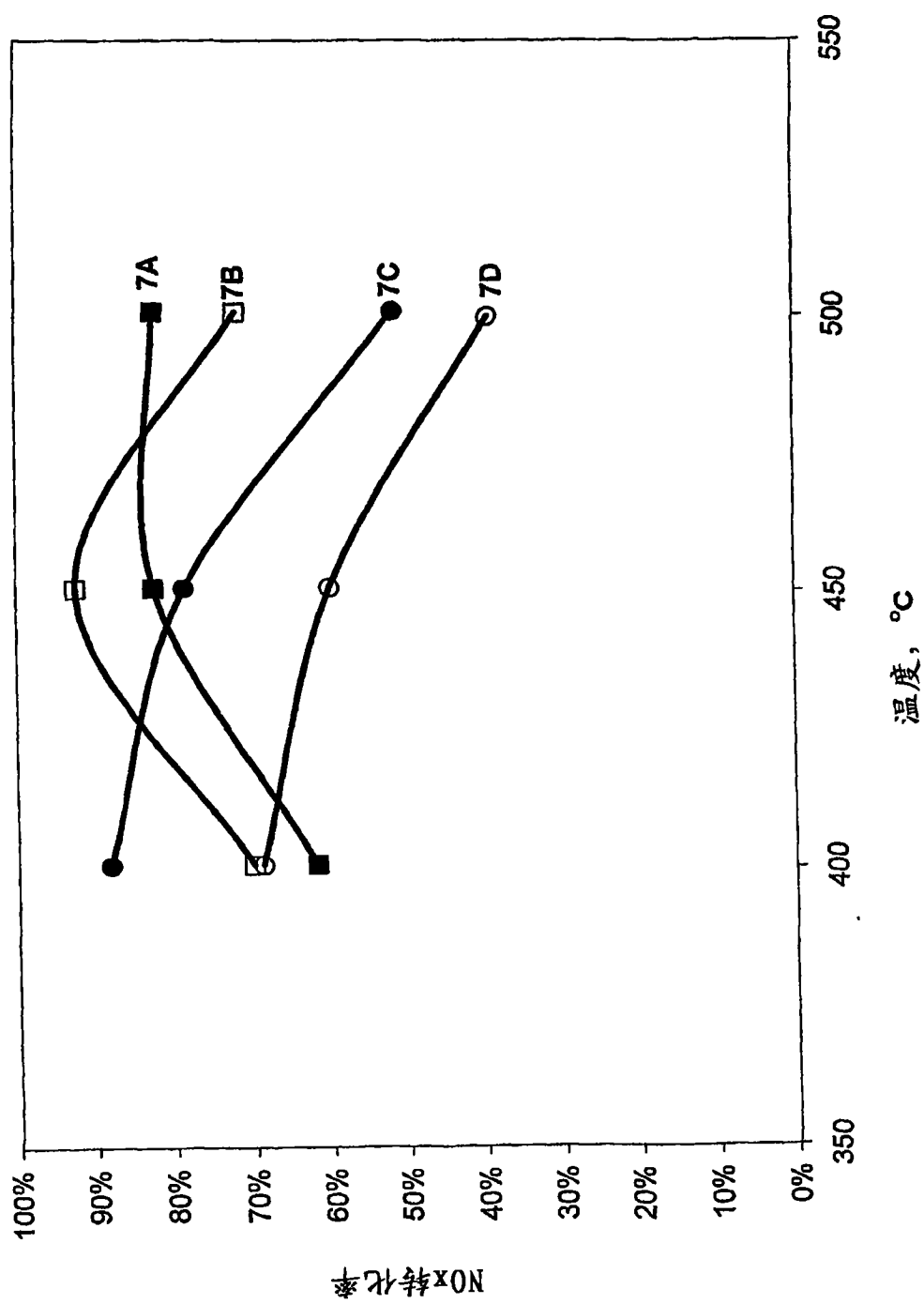


图7

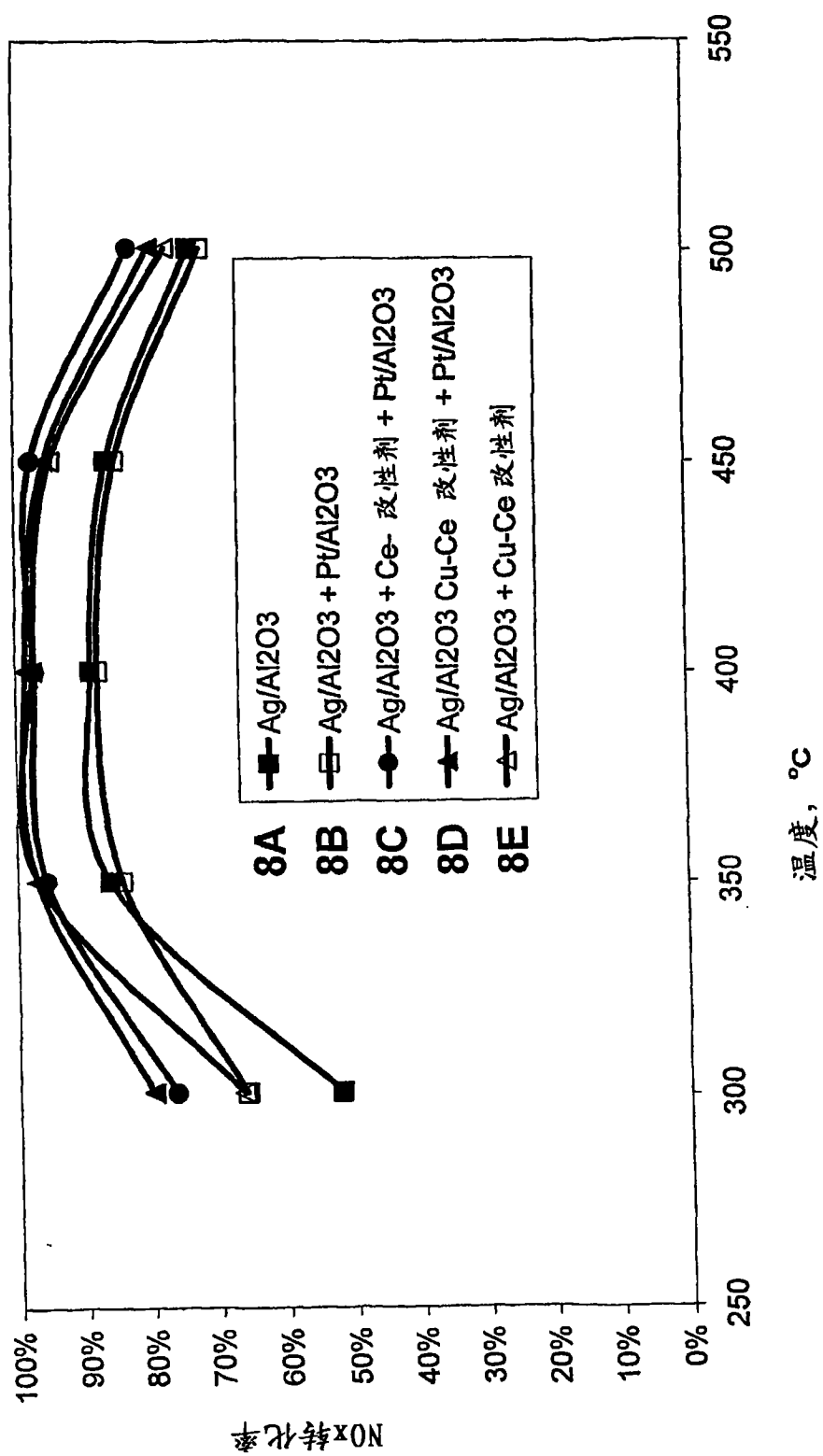


图8

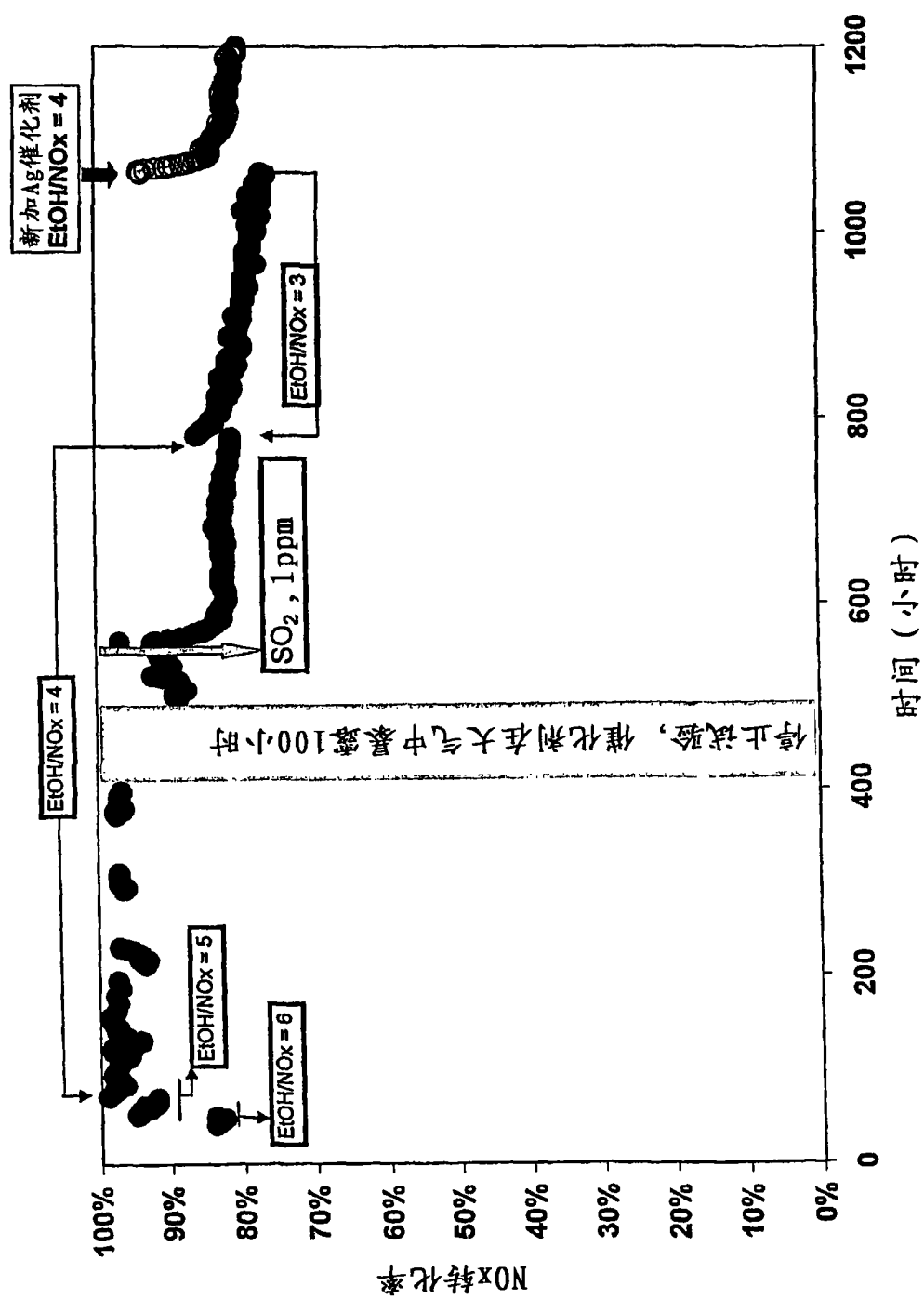


图9